Über 1.4-Diazafulvene und über neue Reaktionen von Acetylenen

Ulrich Türck

1967

Über 1.4-Diazafulvene
und über neue
Reaktionen von Acetylenen

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Ulrich Türck
aus
Pirmasens

1966

Berichterstatter: 1. Professor Dr. H. Behringer
2. Professor Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Januar 1967

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Meiner lieben Mutter gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Leitung von

Herrn Professor Dr. Hans Behringer

im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit von Januar 1963 bis April 1966 durchgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer danke ich sehr herzlich für die wertvolle Unterstützung und die stete Förderung meiner Arbeit sowie für das ausgezeichnete Arbeitsverhältnis in seinem Mitarbeiterkreis.

Dem Direktor des Instituts

Herrn Professor Dr. Rolf Huisgen

bin ich für die Förderung meiner Ausbildung und die freundliche Übernahme des Korreferats zu verbindlichem Dank verpflichtet.

Mein Dank gilt ferner dem Leiter des Physikalischen Labors, Herrn H. Huber, sowie Fräulein D. Peter, Fräulein H. Woletz, Fräulein R. Steger und Frau R. Fritz für die Aufnahme der Spektren.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung und Problemstellung	1
B. Über Versuche zur Darstellung des 1.4-Diazafulvensystems aus Imidazolen	
I. Benzimidazole	
1. 2-(α-Halogenalkyl)-benzimidazole	3
Versuche hierzu	41
2. 2-(α-Aryl-α- halogenmethyl)-benzimidazole	5
Versuche hierzu	44
II. Imidazole	
1. Ausgangsverbindungen	8
Versuche hierzu	47
2. 4-Chlormethyl-imidazol	9
Versuche hierzu	49
3. Versuche mit 4.5-Diphenyl-2-benzyl-imidazol - Bildung eines 1.4-Diazafulvensystems	10
Versuche hierzu	50
4. 2-Aroyl-imidazole Darstellung	55
4.1. Zur Struktur der 2-Aroyl-imidazole	14
4.2. Hydrierung der 2-Aroyl-imidazole	18
Versuche hierzu	57
4.3. Kondensationen mit 2-Aroyl-imidazolen - Darstellung eines Azafulvens	19
Versuche hierzu	59
4.4. Diaryl-imidazolyl(2)-carbinole	25
Versuche hierzu	61

Seite

III. Imidazolsulfonsäurechloride

1. "4.5-Diphenyl-imidazol-2-sulfonsäurechlorid" 28
Versuche hierzu 65

2. Imidazol-2-sulfonsäurechlorid 29
Versuche hierzu 66

C. Zur Reaktion von Acetylenen mit Stickstoffwasserstoffsäure

I. Isoxazole aus Aroylacetylenen 30
Versuche hierzu 67

II. 3-Arylimine des 5-Phenyl-3H-1.2-dithiols aus Phenylthiopropiolsäureaniliden 34
Versuche hierzu 72

III. Reaktion von Ketiminoacetylen mit Stickstoffwasserstoffsäure 35
Versuche hierzu 75

D. Triazole

I. Reaktion von 1.2.3-Triazolaldehyd mit Phenyllithium 36
Versuche hierzu 77

II. 1.2.4-Triazole 37
Versuche hierzu 79

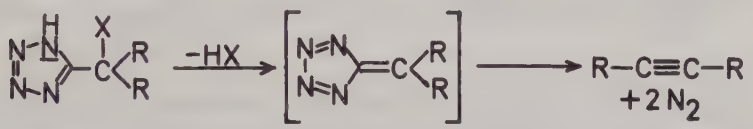
Zusammenfassung 39

Literaturverzeichnis 82

A. Einleitung und Problemstellung

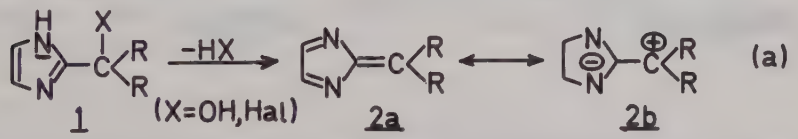
Im Zusammenhang mit dem Begriff des aromatischen Zustands waren es in neuerer Zeit die von mehreren Arbeitskreisen untersuchten $(4n+2)\pi$-Systeme, die wieder zur Auseinandersetzung mit diesem Problem anregten. Besonderes Interesse beanspruchen in dieser Beziehung die Fulvene, deren aromatischer Charakter in Abhängigkeit von den Substituenten am C-Atom 6 Gegenstand verschiedener Untersuchungen war[1,2]. Fulvensysteme mit Heteroatomen waren dagegen zu Beginn dieser Arbeit noch nicht bekannt.

H.BEHRINGER und M.MATNER[3] diskutieren bei dem Abbau von α-Halogenalkyl-tetrazolen die Möglichkeit einer Tetrazafulven-



zwischenstufe. Ein eindeutiger Nachweis hierfür konnte aber bis jetzt nicht erbracht werden.

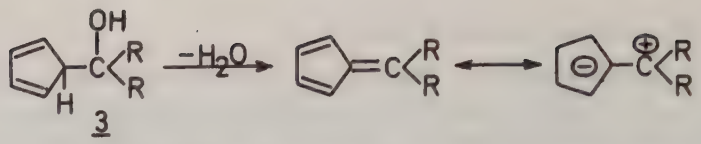
Die Synthese von Azafulvenen mit einer geringeren Zahl von Stickstoffatomen könnte vielleicht auch für die Lösung dieses Problems von Bedeutung sein. Die HX-Eliminierung aus 2-(X-Methyl)-imidazolen vom Typ 1 bot sich als generell anwendbare Methode zur Darstellung solcher Verbindungen an (a).



Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese des 1.4-Diazafulvenringsystems und die Untersuchung seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften.

Gemäß Grenzstruktur 2b darf man - wie bei Fulvenen - von elektronenliefernden Substituenten am C-Atom 6[+)] eine Stabilisierung von 2 erwarten. Andererseits wird die Abspaltung von HX aus 1 im Vergleich zu entsprechenden Fulvenvorstufen erschwert sein: Bekanntlich erfolgt bei der Kondensation von Cyclopentadien mit Ketonen die Wasserabspaltung aus der Zwischenstufe 3 schon in situ. Der Gewinn an Resonanzenergie ist dabei die Triebkraft der

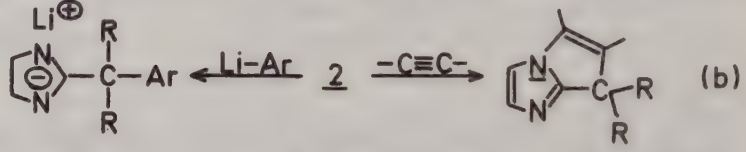
[+)] Bezifferung wie bei Fulvenen



3

Reaktion. Bei der analogen Reaktion entsprechender Imidazole aber wird der Heteroring einen Teil seiner Resonanzenergie aufgeben.

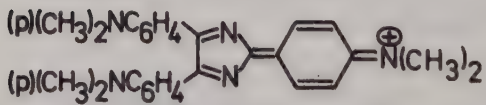
Ähnlich wie bei Fulvenen ist bei den 1.4-Diazaisologen ein nukleophiler Angriff am C-Atom 6 zu erwarten[4]. Möglich erscheint auch eine Reaktion als 1.3-Dipol, z.B. mit aktivierten Acetylenen:



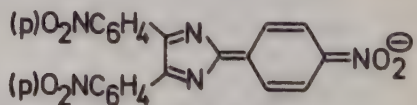
(b)

Das aktuelle Interesse, das den Azafulvensystemen zukommt, zeigen einmal die Versuche von K.HAFNER und K.PFEIFFER+) zur Synthese von 1-Azafulvenen, zum andern Veröffentlichungen aus allerjüngster Zeit:

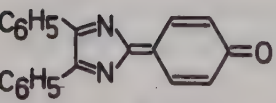
So erhielten H.ZIMMERMANN und Mitarbeiter[5] bei Versuchen zur Darstellung von Imidazolylradikalen die Farbstoffionen 4 und 5,



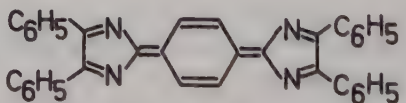
4



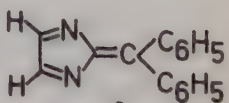
5



6



7



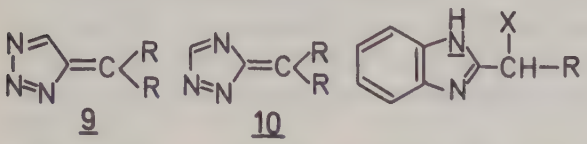
8

das Imidazolylenchinon 6 und das teilweise paramagnetische Bisimidazolylenchinon 7. Schließlich gelang H.A.STAAB und W.ROHR[6] unabhängig die Synthese des 6.6-Diphenyl-1.4-diazafulvens 8.

Triazafulvene 9 bzw. 10 wären als Zwischenglieder zum Tetraza-

+) Privatmitteilung von Herrn Dipl.-Chem. K.Pfeiffer

fulven und auch im Hinblick auf eine mögliche Stickstoffeliminierung besonders interessant. In dieser Richtung wurden jedoch nur einleitende Versuche angestellt.



9 10

11: R=H, X=Cl
12: R=CH_3, X=Cl
13: R=C_6H_5, X=OH
14: R=C_6H_5, X=OCH_3
15: R=C_6H_5, X=Cl

Wegen der bequemeren Zugänglichkeit geeigneter Ausgangsverbindungen wurden zunächst Benzimidazole vom Typ 11 - 13 untersucht, obwohl hier die Bildung des Azafulvensystems noch mehr als bei den Imidazolen 1 erschwert sein sollte, da gleich zwei Ringsysteme ihren aromatischen Zustand teilweise aufgeben müssen.

B. Über Versuche zur Darstellung des 1.4-Diazafulvensystems aus Imidazolen

I. Benzimidazole

1. 2-(α-Halogenalkyl)-benzimidazole

Benzimidazole erhält man aus 1.2-Diaminobenzol in guter Ausbeute nach M.A.PHILIPPS[7] mit Carbonsäuren oder nach R.M.ACHESON[8] mit Imidsäureestern. Um die Leistungsfähigkeit der beiden Verfahren zu vergleichen, wurde 2-Chlormethyl-benzimidazol (11) auf beiden Wegen dargestellt und gefunden, daß der Methode von M.A.PHILIPPS der Vorzug zu geben ist. Nach ihr wurden alle hier erwähnten Benzimidazole dargestellt.

2-Chlormethylbenzimidazol (11)

Um eine Vorstellung von der Reaktivität des Chlors in 11 zu bekommen, wurde die Solvolyse in Dimethylformamid/Wasser (1:1) kinetisch untersucht. Eine Verfolgung des Umsatzes durch Titration des freigesetzten Chlorids mit Silbernitratlösung war nicht möglich, da das Benzimidazol selbst schwerlösliche Silbersalze bildet. Jedoch ließ sich die entstehende Säure mit n/10-Natronlauge titrieren. Es wurden folgende Werte gefunden:

$k = 5.61 \cdot 10^{-5} (sec^{-1})$ $t_{1/2} = 12330 (sec)$ (bei 70°)

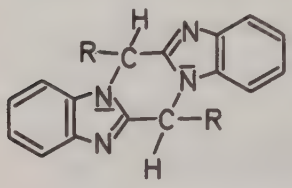
$E_A = +13{,}4 (kcal)$

$k = 10.1 \cdot 10^{-5} (sec^{-1})$ $t_{1/2} = 6870 (sec)$ (bei 80°)

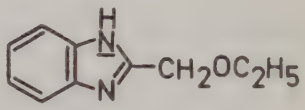
Demnach liegt die Verseifungsgeschwindigkeit in der Größenordnung des Benzylchlorids, dessen Werte, gemessen in 75-proz. Äthanol[9], zum Vergleich angegeben seien:

$k = 20.2 \cdot 10^{-5}(sec^{-1})$ $t_{1/2} = 3425(sec)$ $E_A = +20.0(kcal)$ (bei 80°)

Beim Versuch, aus 11 mit Äthylat HCl abzuspalten und das eventuell entstehende Diazafulven mit Norbornadien abzufangen, wurde nur das Piperazinderivat 16 erhalten.

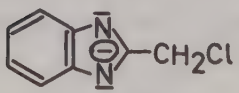


16: R=H
17: R=CH_3
18: R=C_6H_5

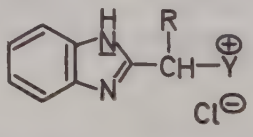


19

Die gleiche Verbindung isolierte A.R.DAY[10] beim Versuch, aus 2-Chlormethyl-benzimidazol und Äthylat den Äther 19 darzustellen. Für die Struktur 16 sprachen die Analyse und das IR-Spektrum: Es fehlt die für Benzimidazole charakteristische "NH-Assoziation". Außerdem zeigt 16 als hochsymmetrische Verbindung ein relativ linienarmes Spektrum. Bei diesen Reaktionen läuft die Selbstalkylierung des Benzimidazolats 20 offenbar allen anderen möglichen Reaktionen den Rang ab. Man kann diese Reaktion in die Reihe der von W.DAMM beschriebenen 1.3.3'.1'-Dimerisationen[11] einordnen.



20



21: R=H, Y=$N(C_2H_5)_3$
22: R=H, Y=$P(C_6H_5)_3$
23: R=CH_3, Y=$N(C_2H_5)_3$

Auch mit Triäthylamin als Base trat die erwünschte Reaktion nicht ein. Es wurde das inerte Ammoniumsalz 21 erhalten, das weder mit Acrylester oder Azodicarbonester reagierte, noch unter verschärften Bedingungen die "Dimerisierung" zu 16 einging.

Auch Triphenylphosphin wurde von 2-Chlormethyl-benzimidazol glatt zum stabilen 22 alkyliert.

2-(α-Chloräthyl)-benzimidazol (12)

12 verhält sich dem niederen Homologen sehr ähnlich: Mit Triäthylamin wurde das quartäre Ammoniumsalz 23 erhalten und unter ver-

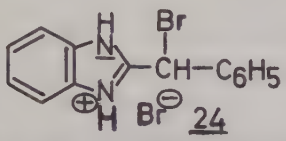
schärften Bedingungen, auch in Gegenwart von Norbornadien und dem Diels-Alder-Addukt aus Cyclopentadien und Azodicarbonester, entstand hieraus 17 (Analyse, IR-Spektrum).

Somit scheinen 2-α-Halogenalkyl-benzimidazole ungeeignete Objekte für den Nachweis einer 1.4-Diazafulven-Zwischenstufe zu sein. Auch die Arbeiten von A.R.DAY[10], in denen 11 und 12 zur Darstellung von Histaminanalogen verwendet wurden, bieten keine Hinweise.

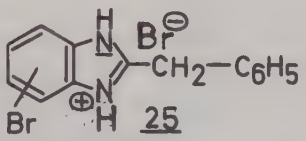
2. 2-(α-Aryl-α-halogenmethyl)-benzimidazole,

von denen keine Vertreter bekannt waren, schienen bei analogen Versuchen größeren Erfolg zu versprechen. Es wurden deshalb Versuche zu ihrer Darstellung unternommen.

Bei der Bromierung von 2-Benzylbenzimidazol wurde nicht das erwartete 24 erhalten, sondern es trat Bromierung im Benzolkern zu 25 ein.



24



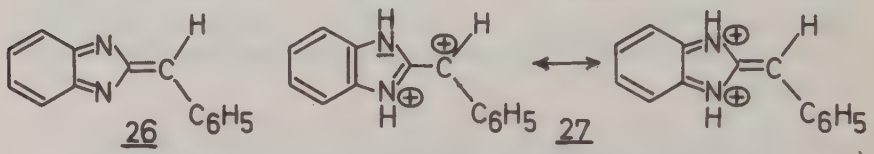
25

Das PMR-Spektrum des Reaktionsproduktes zeigte ein Verhältnis von aromatischen zu aliphatischen Protonen wie 8 : 2 und nicht 9 : 1, wie es für 24 zu erwarten wäre.

Bei der Bromierung von 2-Benzhydryl-benzimidazol wurde neben mehr als 50% Hydrobromid des Ausgangsmaterials ein Teer erhalten, aus dem nichts Definiertes zu gewinnen war.

Versetzte man 2-(α-Hydroxybenzyl)-benzimidazol (13) in der Wärme mit Thionylchlorid, so trat eine intensive rotviolette Färbung auf, die aber verblaßte. Arbeitete man bei Raumtemperatur, so trat diese intensive Färbung nicht auf; man erhielt jedoch ein schwach rotviolettes, fluoreszierendes Pulver, das nicht gereinigt werden konnte. Wie eine Cl-Bestimmung des Rohprodukts und seine Umsetzung mit Methanol, bei der der Äther 14 erhalten wurde, zeigte, handelte es sich wohl um das Hydrochlorid von 15. Es war nicht ausgeschlossen, daß das Auftreten der rotvioletten Farbe mit dem Vorliegen geringer Mengen eines Hydrochlorids von 26 in Zusammenhang stand. Dafür sprach, daß beim Erhitzen von 15

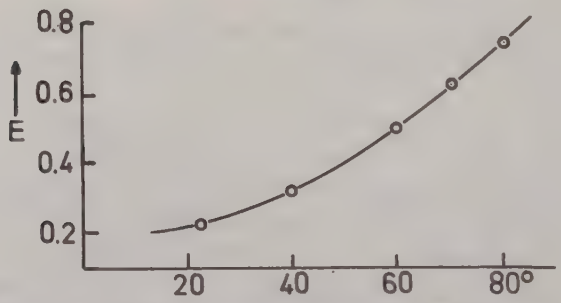
i. Vak. die Extinktionen der Bande im Sichtbaren bedeutend anstieg. Weiterhin trat beim Auflösen von 13 in konz. Schwefelsäure die gleiche Färbung auf, wenn auch weniger intensiv. Man konnte die Bande im Sichtbaren dem Kation 27 zuschreiben.



26 27

Die Extinktionen stiegen beim Erhitzen der Lösung (siehe Abb.1)+)

Abb.1: Extinktionszunahme der Bande bei 550 mμ mit der Temperatur



Ein Vergleich der UV-Spektren zeigte das Vorliegen des gleichen Kations in Lösungen von 15 und von 13 in konz. Schwefelsäure (Tab.1

Tab.1: Vergleich der langwelligsten Banden in den UV-Spektren von 15 und 13

15 (Eisessig)	λ_{max} (ε)	13 (konz. H_2SO_4)
Rohprodukt	535 (70)	550 (16) bei 40°
nach Erhitzen am Vakuum	552 (1350)	550 (40) bei 80°

Alle Versuche, das farbige Nebenprodukt aus dem Hydrochlorid von 15 zu isolieren, schlugen fehl. Bei Chromatographieversuchen wurde nur 13 erhalten. An basischem Aluminiumoxid tritt die grüne Farbe der freien Base auf, die aber bald verblaßte.

+) Die Konzentration des Ions 27 kann nicht berechnet werden, da die chemischen Konstanten solcher Reaktionen unbekannt sind. Nimmt man jedoch an, daß 27 ähnliche Extinktionswerte wie die Imidazolylcarbinole hat, so kann man seine Konzentration auf rund 10^{-4} schätzen.

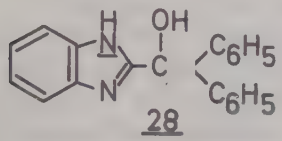
Mit geeigneten Reagentien sollte es möglich sein, ein zwischen den Hydrochloriden von 15 und 26 bestehendes Gleichgewicht in Richtung auf das protonierte Fulven 26 zu verschieben. Jedoch konnte mit Dibenzoylmethan, Cyanessigester oder Cyanacetophenon in Gegenwart von Triäthylamin aus dem oben erwähnten chlorhaltigen Rohprodukt nur das Piperazin-Derivat 18 isoliert werden. Für diese Struktur sprach außer Analyse, IR- und UV-Spektrum+) auch das Molekulargewicht, das hier massenspektroskopisch ermittelt wurde. Aus 15 erhielt man 18 in 95-proz. Ausbeute auch beim Kochen mit Triäthylamin in Tetrahydrofuran, oder als Dihydrochlorid bei längerem Erhitzen im Vakuum.

Auch diese negativen Versuche schließen das intermediäre Auftreten eines Diazafulvens 26 noch nicht aus, könnte doch die "Dimerisierung" dessen bevorzugte Reaktion sein.

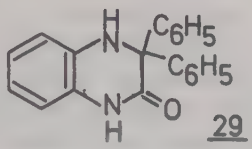
Versuche mit

2-(α-Hydroxybenzhydryl)-benzimidazol (28)

hätten u.U. darüber Aufschluß geben können. Sie konnten jedoch nicht in Angriff genommen werden, da sich herausstellte, daß es sich bei dem von A.BISTRZICKI und G.PRZEWORSKI[12] dargestellten Präparat vom Schmp. 221° gar nicht um 28, sondern um das isomere Benzopyrazinon 29 handelte.



28



29

Die Unterscheidung der beiden Isomeren war mit Hilfe derSpektroskopie einfach: 28 sollte im IR die breite NH-Assoziations-Bande zeigen und im UV das für Benzimidazole charakteristische Doppelmaximum um 280 mμ. Man findet aber im IR eine scharfe NH-Bande bei 3270/cm und eine intensive CO-Bande bei 1660/cm. Das UV-Spektrum (λ_{max}=303 mμ, ε=4400) ist dem des o-Phenylendiamins (λ_{max}= 297 mμ, ε=3800) sehr ähnlich.

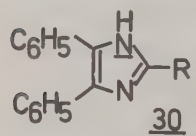
+) Gegenüber dem 2-Benzyl-benzimidazol beobachtet man bei 18 bei gleicher Bandenlage fast genau doppelte Extinktionen (vgl.S.46)

W.C.BIRD[13] stellte aus o-Phenylendiamin und α-Chlordiphenylessigsäure kürzlich ein Produkt vom Schmp. 211° her, dem er, ohne nähere Begründung, die Struktur 29 zuerteilte.

II. Imidazole

1. Ausgangsverbindungen

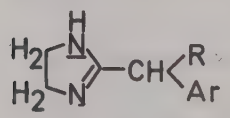
2-Substituierte Imidazole vom Typ 30 erhält man nach B.RADZISZEWSKY[14] und F.JAPP[15] aus Benzil, Ammoniak und aromatischen Aldehyden RCHO. Bei einem entsprechenden Versuch mit Chloracetal wurde in 77-proz. Ausbeute Triphenyloxazol isoliert, das F.JAPP auch bei der Reaktion von Benzil mit Ammoniak erhielt. Aliphatische Aldehyde sind für diese Kondensation offenbar ungeeignet.



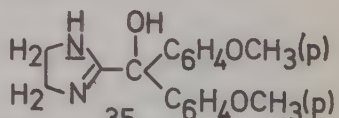
30

Auch die Methode von V.KULISCH[16], der α-Hydroxyketone mit Amidinen oder Imidsäureestern und Ammoniak umsetzte, versagte: Phenylacetamidin ergab mit Benzoin nicht 30 ($R=CH_2C_6H_5$), sondern Tetraphenylpyrazin. Man darf annehmen, daß lediglich Benzoin mit Ammoniak, das aus dem Amidin stammt, reagiert hat, eine Reaktion, die von M.WEISS[17] näher untersucht wurde.

Eine andere Möglichkeit zu geeigneten Imidazolen bzw. entsprechenden Vorstufen zu gelangen, stellt die Dehydrierung von Δ2-Imidazolinen des Typs 31-34 dar. 32 und 33 wurden nach dem Verfahren von P.OXLEY und W.F.SHORT[18] neu dargestellt. 34 konnte so nicht erhalten werden, es entstand vielmehr das Carbinol 35.



31: $Ar=C_6H_5$, R=H
32: $Ar=R=C_6H_5$
33: $Ar=C_6H_4NO_2(p)$, R=H
34: $Ar=R=C_6H_4OCH_3(p)$

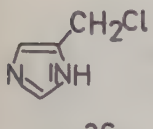


35

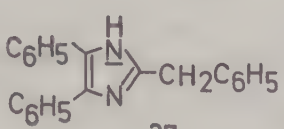
Die genannten Autoren beschrieben die Dehydrierung des 2-Benzyl-imidazolins (31) mit einem Kobalt-Kieselgur-Katalysator. Ich versuchte diese Dehydrierung mit verschiedenen Kobaltoxid-Dehydrierungskatalysatoren+), jedoch ohne Erfolg: Es wurde immer nur Ausgangsmaterial isoliert.

+) Freundlicherweise von der DEGUSSA zur Verfügung gestellt.

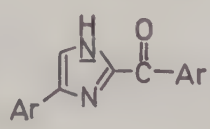
Nach diesen fehlgeschlagenen Bemühungen wurde zunächst auf das bereits bekannte 4-Chlormethyl-imidazol (36)[19] zurückgegriffen. Für Bromierung am 2-α-C-Atom erschien das von M.WEISS[17] dargestellte 37 geeignet. Die größten Möglichkeiten versprachen jedoch die von J.H.BOYER und D.STRAW[20] beschriebenen 2-Aroylimida-



36



37

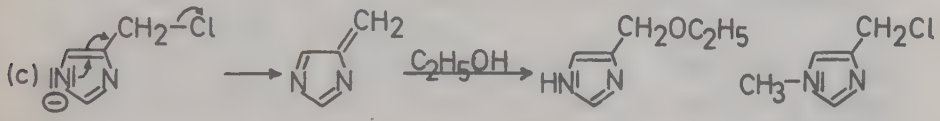


38: Ar=C_6H_5
39: Ar=$C_6H_4CH_3$(p)
40: Ar=$C_6H_4OCH_3$(p)

zole, von denen 39 und 40 neu dargestellt werden konnten.

2. 4-Chlormethyl-imidazol (36)

Die C-Cl-Bindung in 36 ist stark polarisiert. Nach R.A.TURNER[21] ist in wäßriger Lösung bei Raumtemperatur nach 20 Min. sämtliches Chlor als Chlorid abgespalten. In äthanolischer Lösung dagegen ist 36 beständig. In diesem Medium gelingt die Abspaltung leicht mit Triäthylamin. Dabei isoliert man, auch in Gegenwart von Norbornadien oder 2.5-Diphenyl-3.4-benzofuran, den Äther 43 bzw. dessen Pikrat. Daß hierbei eine Azafulven-Zwischenstufe 42

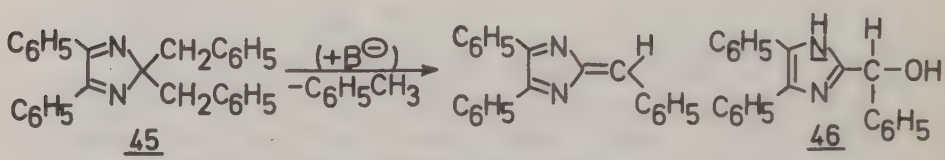


41 42 43 44

durchlaufen wird, erscheint unwahrscheinlich, insbesondere nach den kinetischen Untersuchungen von T.C.BRUICE und J.L.HERZ[22]. Diese Autoren finden bei der basischen Verseifung von 36 und 1-Methyl-4-chlormethyl-imidazol (44) ein Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten (1. Ordnung) von 1 : 1.2. Da bei 44 eine Chloridabspaltung nach Gleichung (c) wie bei 41 nicht möglich ist, wird wohl auch die Hydrolyse bzw. Äthanolyse von 36 nicht über die Zwischenstufe 42 verlaufen.

3. Versuche mit 4.5-Diphenyl-2-benzyl-imidazol (37)- Bildung eines 1.4-Diazafulvensystems

Eine Vorstufe bei der Darstellung von 37 ist das 2H-Imidazol 45. Hieraus hätte durch Toluol-Abspaltung ein entsprechendes 1.4-Diazafulven entstehen können. Mit Butyllithium in Äther beobachtete

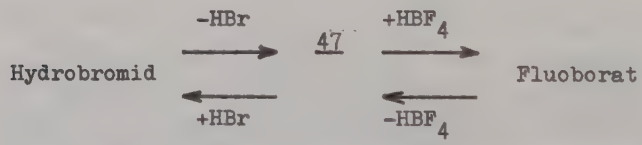


45 46

man zwar eine Verfärbung, bei der anschließenden Aufarbeitung mit Wasser wurde aber kein Hinweis für das zu erwartende Carbinol 46 gefunden: Die charakteristische intensive Blaufärbung mit konz. Schwefelsäure blieb aus[+].

In siedendem Tetrachlorkohlenstoff wurde 37 von Brom oder N-Bromsuccinimid nicht angegriffen. Bei der Chlorierung konnten geringe Mengen einer Carbonylverbindung unbekannter Struktur isoliert werden, die gegenüber der Ausgangsverbindung ein Mol Wasser und zwei Atome Chlor aufgenommen hatte.

Überraschend verlief die Bromierung bei 180° in Tetrachlorkohlenstoff. Hierbei wurde nicht das erwartete 2-α-Brommethyl-Derivat erhalten, sondern, in Form gelboranger Nädelchen, das Hydrobromid eines roten Farbstoffs 47, den man daraus durch Erhitzen im Vakuum oder durch Behandeln mit Triäthylamin leicht gewinnen konnte.



Daß das eingeführte Brom wirklich als Bromidion vorlag, zeigten die UV-Spektren: Das Spektrum des Hydrobromids war identisch mit dem des Fluoborats, das aus der freien Base gewonnen wurde. In konzentrierter Schwefelsäure und in Eisessig sollte 47 ähnliche Kationen bilden. Tatsächlich zeigten die Spektren des Farbstoffs in

---

[+] vgl. S. 19

diesen Lösungsmitteln große Ähnlichkeit mit denen der Salze in Äthanol (vgl. Abbildung 2).

Im IR-Spektrum zeigten die Salze eine starke NH-Assoziations-Bande wie die Imidazole, im Gegensatz zu 47 selbst, dessen Spektrum überhaupt keine NH-Bande aufwies.

Nach Analyse und Molekulargewicht des Farbstoffs 47 ($C_{44}H_{30}N_4O$) hat bei der Bildung des Hydrobromids unter Aufnahme eines Atoms Sauerstoff Verknüpfung zweier Moleküle des Ausgangsmaterials stattgefunden. Ferner mußte eine weitergehende Dehydrierung erfolgt sein, denn das PMR-Spektrum von 47 zeigte nur noch das Vorliegen von Phenylprotonen.

Schwierig war es, eine Aussage über die Art der Sauerstoff-Funktion zu machen. Die große Ähnlichkeit der UV-Spektren in Schwefelsäure und in Eisessig sprach gegen das Vorliegen eines Carbinol-Sauerstoffs. Auch eine Ätherbindung erschien wenig wahrscheinlich, nachdem die gelbgrün fluoreszierende Lösung in konz. Schwefelsäure auch bei monatelangem Stehen unverändert blieb. Einen ersten Hinweis lieferte das IR-Spektrum: Dieses zeigte im N-O-Schwingungsbereich eine starke Bande bei 1230/cm[+]. Die zunächst kühne Annahme eines N-Oxids konnte durch folgende Argumente gestützt werden. So wies z. B. das Massenspektrum[++] auf eine besondere Bindung des Sauerstoffs hin: Man fand hier den Parent-Peak bei m/e 630 ($C_{44}H_{30}N_4O$), aber auch einen Peak bei m/e 614, und zwar mit größerer Intensität[+++]. Schließlich ließ sich 47 mit Zink/Eisessig leicht zu einer sauerstoffreien Verbindung ($C_{44}H_{32}N_4$) reduzieren, deren IR-Spektrum die Bande bei 1230/cm naturgemäß nicht mehr aufwies..

Mit Acetylendicarbonester bildete 47 unter Eliminierung des Sauerstoffs ein gelbes Addukt. Bei einem ähnlichen Versuch, der allerdings nicht mehr reproduziert werden konnte, wurde ein gelbes Umlagerungsprodukt erhalten, das den Sauerstoff in einer Ketofunktion (IR-Spektrum) enthielt. Das Vorliegen einer Benzoylgruppe konnte in diesem Fall auch massenspektroskopisch gesichert werden.

+) Herrn Dr. H. Baumgärtel danke ich für wertvolle Diskussionen.

++) Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr.W.W.Walter für die Aufnahme der Massenspektren herzlich danken.

+++) Nach T.A.BRYCE und J.R.MAXWELL, Chem. Communications 1965,206 ist das Auftreten solcher (P-16)-Ionen charakteristisch für N-Oxide.

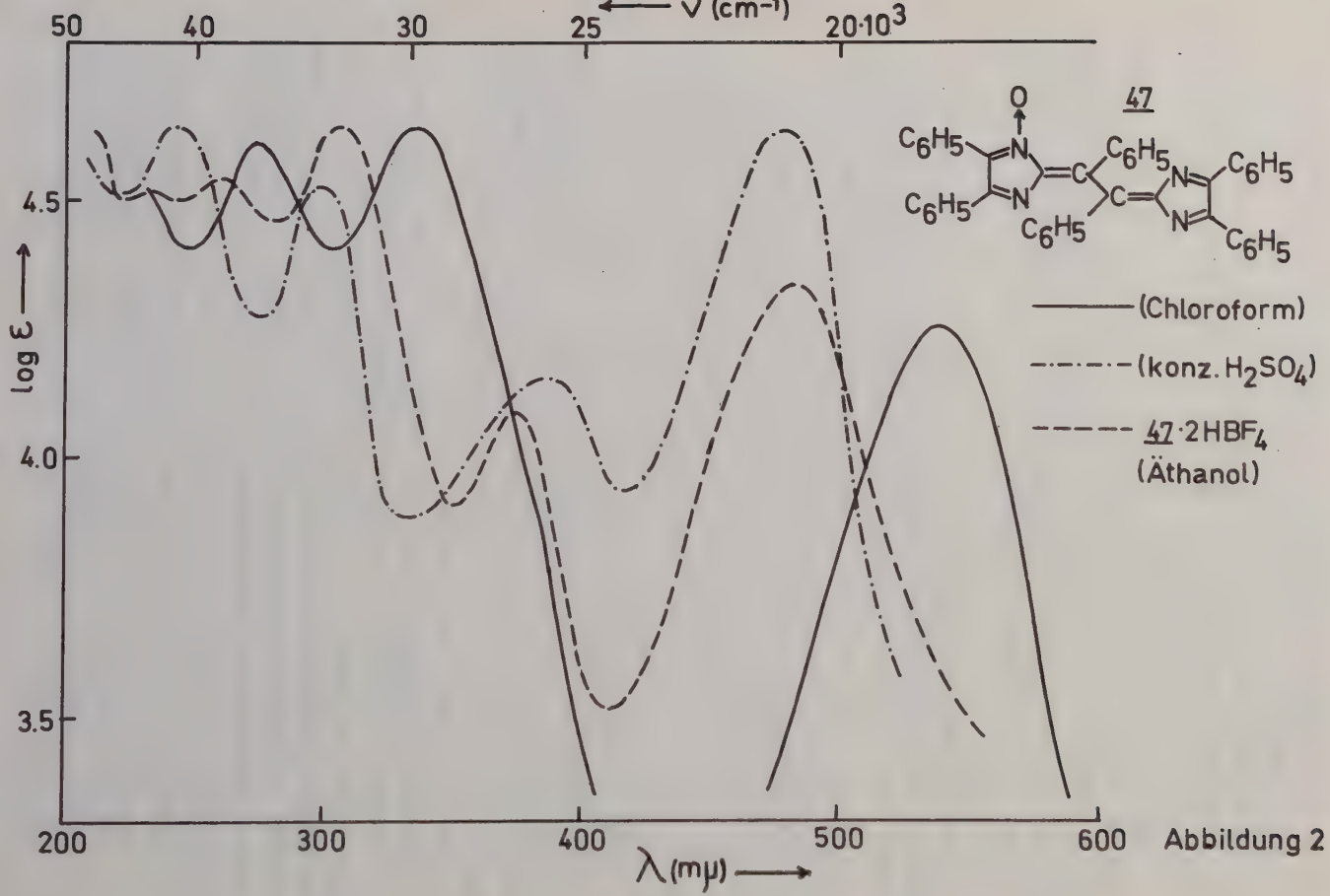
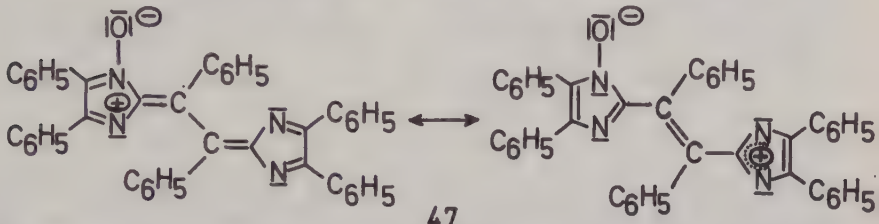

50
40
30
25
20·10³
ν̄ (cm⁻¹)
4.5
4.0
3.5
log ε
200
300
400
500
600
λ (mμ)
47
O
C6H5
C6H5
C6H5
C6H5
C6H5
C6H5
(Chloroform)
(konz. H2SO4)
47·2HBF4
(Äthanol)

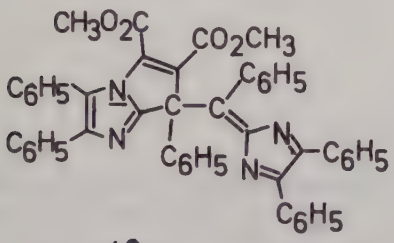
Abbildung 2

Einen weiteren Hinweis für die Struktur von 47 gab das Massenspektrum: Der, nach den genannten, intensivste Peak bei m/e 30 deutete auf ein Zerbrechen des Molekülrumpfes in zwei identische Bruchstücke hin. Eine Formulierung des Farbstoffes nach 47 erscheint mir mit all diesen Befunden am besten in Einklang:

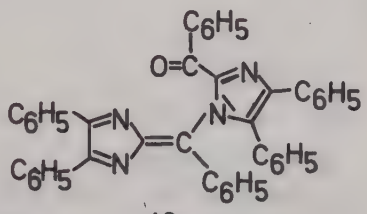


47

Dieses Bis-(1.4-Diazafulvenyl-6) könnte, wie in Gleichung (b) (Seite 2) angedeutet, bei Addition eines Moleküls Acetylendicarbonester 48 ergeben, das



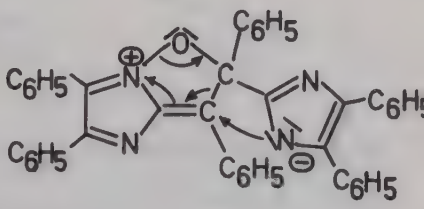
48



49

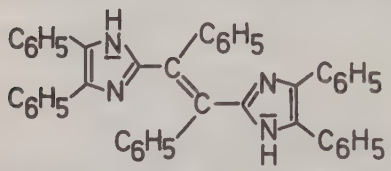
immer noch das 1.4-Diazafulvenringsystem enthält, ebenso wie das Umlagerungsprodukt 49+). Wie zu erwarten, zeigten beide Verbindungen im Sichtbaren noch eine Absorption, die in konz. Schwefelsäure

+) 49 entsteht wahrscheinlich auch beim Stehenlassen von Lösungen von 47, jedoch konnte es aus diesen gelben Lösungen nie rein erhalten werden.
Mit Vorbehalt möchte ich für die Bildung von 49 die angegebene Verbindung als Zwischenstufe vorschlagen.

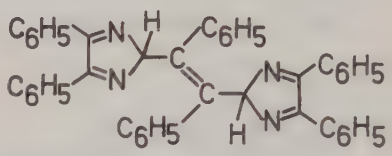


als Lösungsmittel stark bathochrom verschoben wurde(vgl. Abb. 3)[+].

Für die Struktur des Reduktionsprodukts stehen das Imidazol 50 oder das 2H-Imidazol 51 zur Diskussion. Gegen 50 spricht das Feh-



50



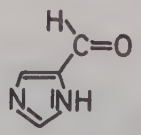
51

len der NH-Assoziation, was diese Formel jedoch noch nicht streng ausschließt, da bei sterisch gehinderten Imidazolen die Assoziation stark zurückgedrängt ist; dies konnte ich auch an Verbindungen wie 64 und 74 beobachten. Wahrscheinlicher aber erscheint mir das Vorliegen des 2H-Imidazols 51, das zudem bei ähnlichen Temperaturen eine Veränderung erleidet wie 45 (Seite 10). Möglicherweise entsteht hierbei 50.

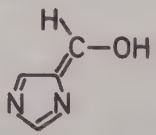
4. 2-Aroylimidazole

4.1. Zur Struktur der 2-Aroylimidazole

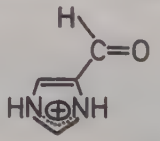
Von Interesse ist in diesem Zusammenhang die Diskussion über die Struktur des Imidazol-4-aldehyds (52). W.HUBBAL und F.L.PYMAN[23] finden, daß er zwar ein Oxim, ein Phenylhydrazon und ein Anil bildet, daß aber die Cannizzaro-Reaktion, Acetalisierung, eine Acyloin-Kondensation und die Reaktion mit Methylmagnesiumhalogenid unterbleiben. Sie erklären diese Befunde mit dem Vorliegen der tautomeren Form 53. Zur Stützung ihres Vorschlages können



52



53



54

sie anführen, daß beim 1-Methylderivat von 52 eine Cannizzaro-Re-

[+] vgl. auch [6] und Abb.7 (Seite 23)

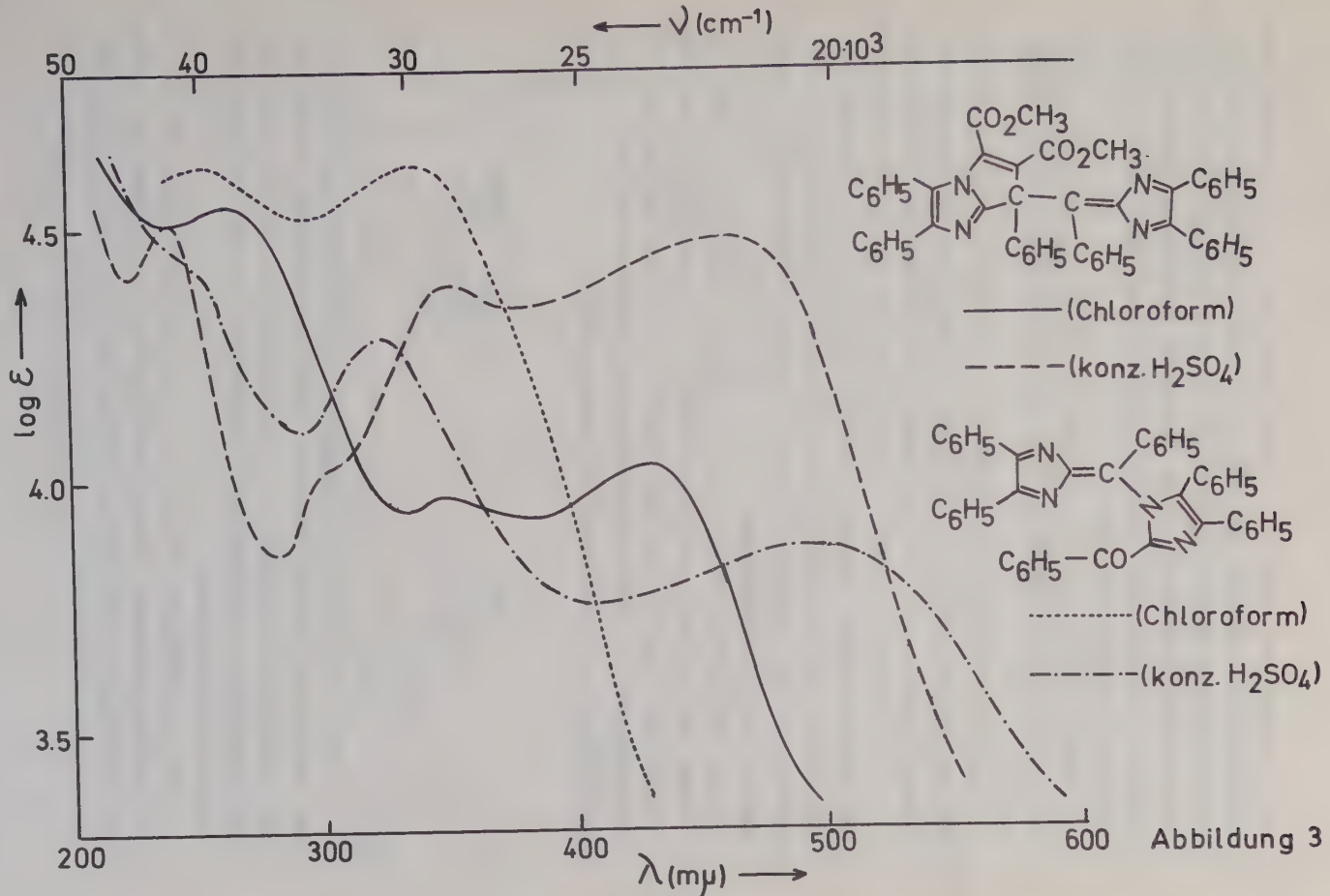

ν (cm⁻¹)
50
40
30
25
20·10³
log ε
4.5
4.0
3.5
200
300
400
500
600
λ (mμ)
CO2CH3
CO2CH3
C6H5
C6H5
C6H5
C6H5
C6H5
C6H5
(Chloroform)
(konz. H2SO4)
C6H5
C6H5
C6H5
C6H5
C6H5
C6H5
C6H5—CO
(Chloroform)
(konz. H2SO4)

Abbildung 3

aktion beobachtet wird. Weiterhin finden sie im UV-Spektrum eine Absorption bei 258 mμ (ε = 11700), die sie dem gekreuzt konjugierten System von 53 zuordnen, da Imidazole in diesem Bereich bekanntlich keine Absorption zeigen. Diese Absorption verschwindet in saurer Lösung, was bei dem "Elektronenzug" des Rings im Kation 54 leicht verständlich ist.

R.A.TURNER[21] lehnt die Formel 53 jedoch ab, wobei er sich auf das IR-Spektrum beruft, das eine Carbonylbande bei 1670/cm zeigt.

Auch J.B.EKELEY und A.R.RONZIO[24] erklären die Veränderungen der UV-Spektren von 4-Aroylimidazolen, die diese in alkalischer Lösung erfahren, mit dem Vorliegen "azafulvenoider" Strukturen.

J.H.BOYER und D.STRAW[20] beschreiben die von ihnen dargestellten 2-Aroyl-4-aryl-imidazole vom Typ 38-40 (Seite 9) als Ketone. Als solche bilden sie 2.4-Dinitrophenylhydrazone. Auffällig ist aber deren sehr langsame Bildung. Gegen die Formeln 38-40 sprechen sowohl IR- wie UV-Spektrum.

Das IR-Spektrum zeigt nicht die für Imidazole so charakteristische breite NH-Assoziation-Bande[25], vielmehr findet man eine scharfe Bande um 3300/cm. Die Bande bei 1630/cm kann sowohl als CO-Schwingung mit hohem Einfachbindungscharakter als auch als hochliegende C=N-Schwingung angesehen werden:

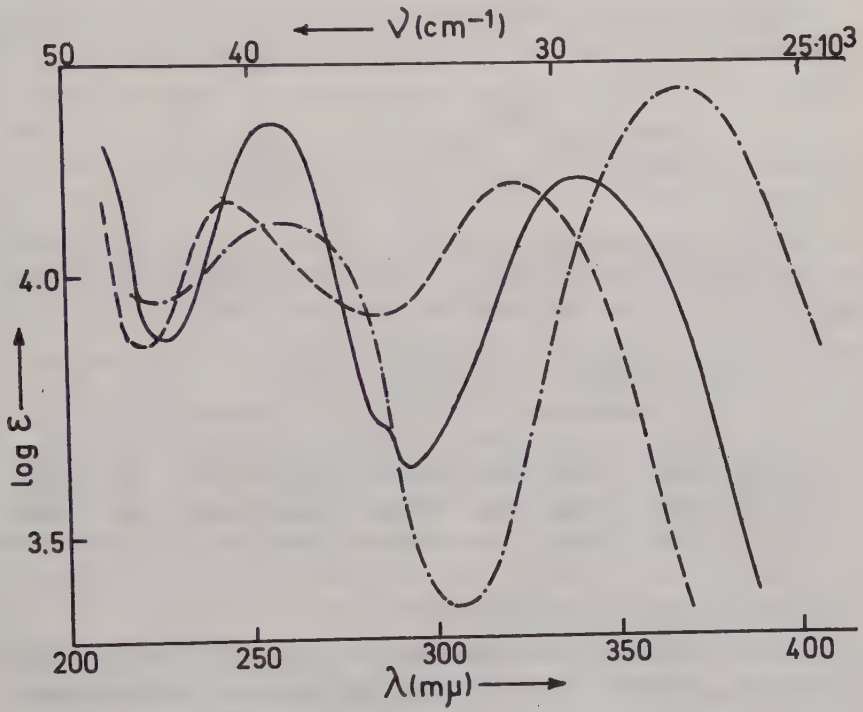
55

Danach wäre eine intermolekulare Assoziation ausgeschlossen, was auch die in Lösung bestimmten Molekulargewichte zeigen. (Für das 4-Äthoxymethyl-imidazol 43 dagegen wurde etwa das doppelte Molekulargewicht gefunden.) Im PMR-Spektrum ist das NH- bzw. OH-Proton nicht sichtbar.

Die langwelligste Absorption im UV-Spektrum liegt bei 350 mμ. Da Aroylverbindungen nicht derartige Spektren zeigen und Imidazole überhaupt nicht oberhalb 200 mμ absorbieren, muß diese Ab-

sorption einem neuen π-System zukommen, wie es z.B. in 55 enthalten wäre. Tabelle 2 zeigt die Absorptionen der Verbindungen 38-40[+] und die des Azafulvens 8 (Seite 2). Die Ähnlichkeit, insbesondere der langwelligsten Bande, ist überraschend.

Abb.4: UV-Spektren des 2-Aroylimidazols 38 in Äthanol (———) in Äthanol/2n NaOH 1:1 (-·-·-) und in Äthanol/2n HCl 1:1 (----)

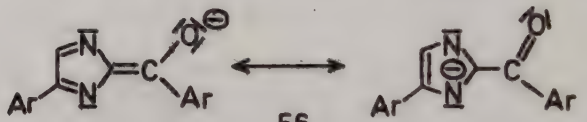


[+] eine wenig intensive Absorption (z.T nur als Schulter) bei etwa 290 mμ ist nicht aufgeführt.

Tab.2: UV-Spektren der Verbindungen 38-40 in Äthanol und des Azafulvens 8 in Cyclohexan

	λ_1(mμ)	ε_1	λ_2(mμ)	ε_2
38	339	15100	258	19500
39	345	16700	260	20000
40	357	17100	260	16300
8	361	18700	241	9000

Beim Übergang ins alkalische Milieu sollte aus 55 das Anion 56 entstehen, von dem man eine längerwellige Absorption erwarten kann.



56

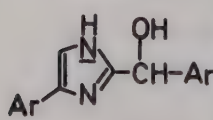
In saurer Lösung dagegen sollte, ähnlich wie bei 54, eine hypsochrome Verschiebung eintreten. Dies zeigt in eindrucksvoller Weise Abbildung 4 und ein Vergleich der Tabellen 2 und 3.

Tab.3: UV-Spektren der 2-Aroylimidazole 38-40 in alkalisch- und saurer- alkoholisch-wässriger Lösung

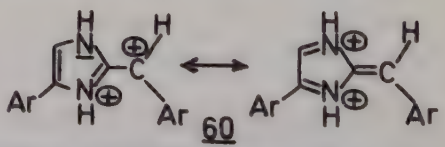
	alkalisch				sauer			
	λ_1	ε_1	λ_2	ε_2	λ_1	ε_1	λ_2	ε_2
38	368	22400	257	12500	322	14700	244	13900
39	373	23500	265	17750	331	16250	246	15200
40	378	23000	272	18600	345	17900	248	17600

4.2. Hydrierung der 2-Aroylimidazole

Durch Hydrierung der Verbindungen 38-40 sollte man die Carbinole 57-59 erhalten. Hierbei wären charakteristische Änderungen



57: Ar=C_6H_5
58: Ar=$C_6H_4CH_3$(p)
59: Ar=$C_6H_4OCH_3$(p)



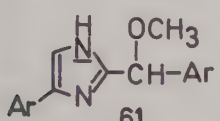
60

der Spektren zu erwarten, die die oben angeführten Argumente weiter stützen würden. Tatsächlich zeigt das UV-Spektrum der Verbindungen 57-59 nur noch eine Bande, die man wohl der Absorption der

Arylreste zuordnen kann. Aus dem IR-Spektrum läßt sich entnehmen, daß diese Carbinole über intermolekulare H-Brücken assoziiert sind, wie die breite Bande zwischen 3200 und 2600/cm zeigt[25].

Da die Carbinole 57-59 zum Typ 1 (Seite 1) gehören, wurde die in Gleichung (a) angedeutete HX-Eliminierung versucht. Mit starken Säuren sollte Abspaltung der OH-Gruppe erfolgen. Tatsächlich erhielt man mit konz. Schwefelsäure intensiv blaue Lösungen, die allerdings wenig beständig waren. Die blaue Farbe kann mit dem Vorliegen der Kationen 60 erklärt werden. (Abbildung 5 zeigt die UV-Spektren der Verbindung 39 und des daraus erhaltenen Carbinols 58 in Äthanol und konz. Schwefelsäure).

Diese 1.4-Diazafulveniumkationen zeigen wie die Diarylmethan-Farbstoffe im Sichtbaren nur eine Bande[26]. Diese kann wie dort der Absorption des π-Systems beim Übergang in den ersten angeregten Zustand zugeordnet werden; die um rund 200 mμ nach kürzeren Wellen verschobene zweite Bande entspricht dann dem Übergang in den nächsthöheren Anregungszustand[26] (Abbildung 6 zeigt die Spektren des Carbinols 59[+] und zum Vergleich die von Benzhydrol, beide in Äthanol und konz. H_2SO_4.)



61

Ein chemischer Nachweis für das Vorliegen der Ionen 60 konnte nicht erbracht werden. Bei der Reaktion der schwefelsauren Lösungen von 57 und 59 mit Methanol trat zwar sofort Entfärbung ein, entsprechende Äther vom Typ 61 konnten jedoch nicht gefaßt werden. Es wurden hochschmelzende Produkte isoliert, die nicht umkristallisiert werden konnten. Der Nachweis des Protons am C-Atom 6 im PMR-Spektrum von 60 scheiterte an den Löslichkeitsverhältnissen.

4.3. Kondensationen mit 2-Aroylimidazolen - Darstellung eines 1.4-Diazafulvens

Bei der Reaktion von 38-40 mit nukleophilen Aromaten wie Dimethylanilin oder Anisol in Phosphoroxychlorid erhält man intensiv gefärbte Lösungen, in denen Kationen vom Typ 62 vorliegen.

[+] Das Spektrum von 57 in konz. Schwefelsäure ist wegen der niedrigen Extinktionen nicht abgebildet (vgl. S. 57)

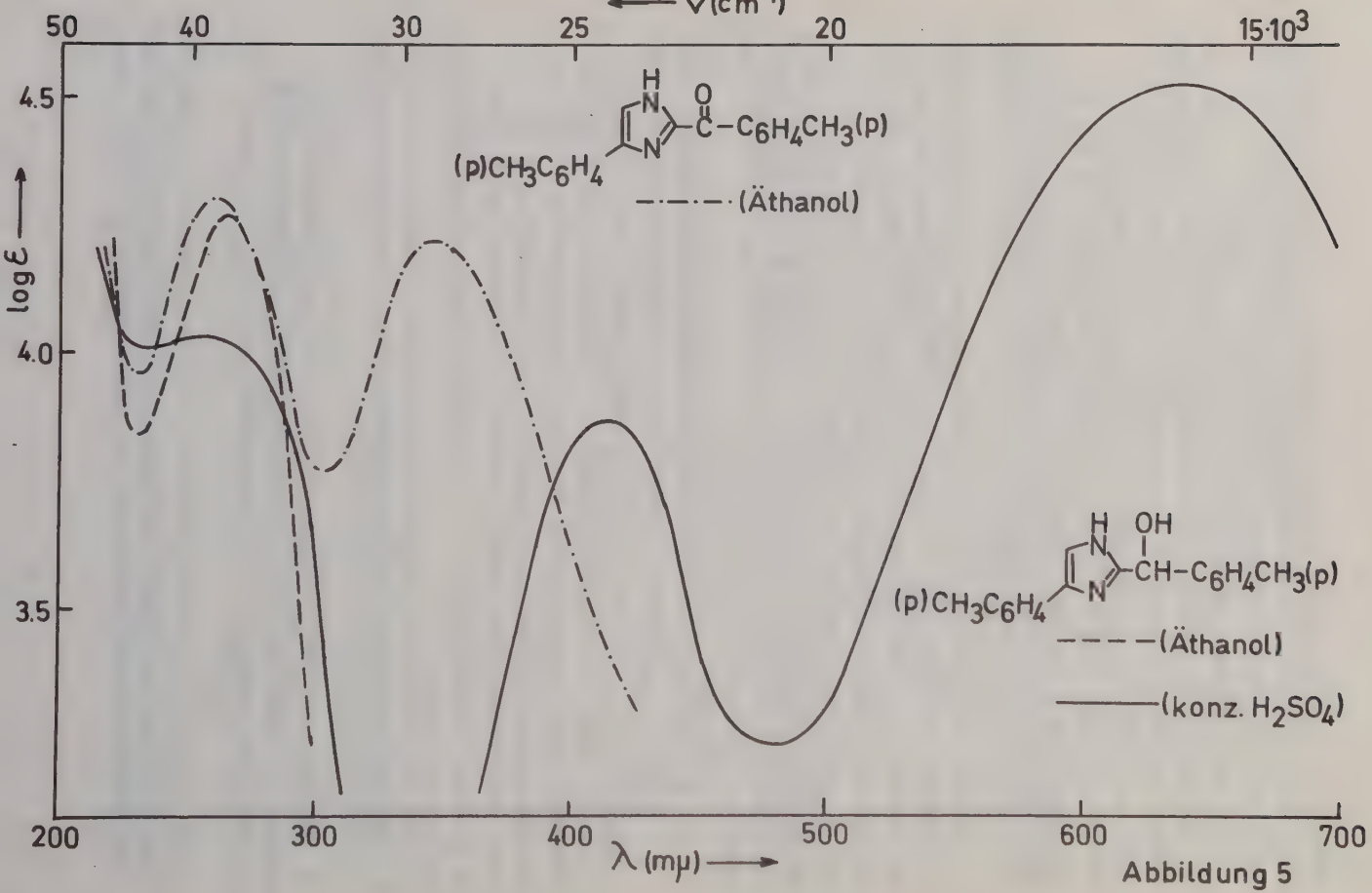

ν (cm⁻¹)
50
40
30
25
20
15·10³
4.5
4.0
3.5
log ε
(p)CH₃C₆H₄
C–C₆H₄CH₃(p)
(Äthanol)
OH
CH–C₆H₄CH₃(p)
(Äthanol)
(konz. H₂SO₄)
200
300
400
500
600
700
λ (mμ)

Abbildung 5

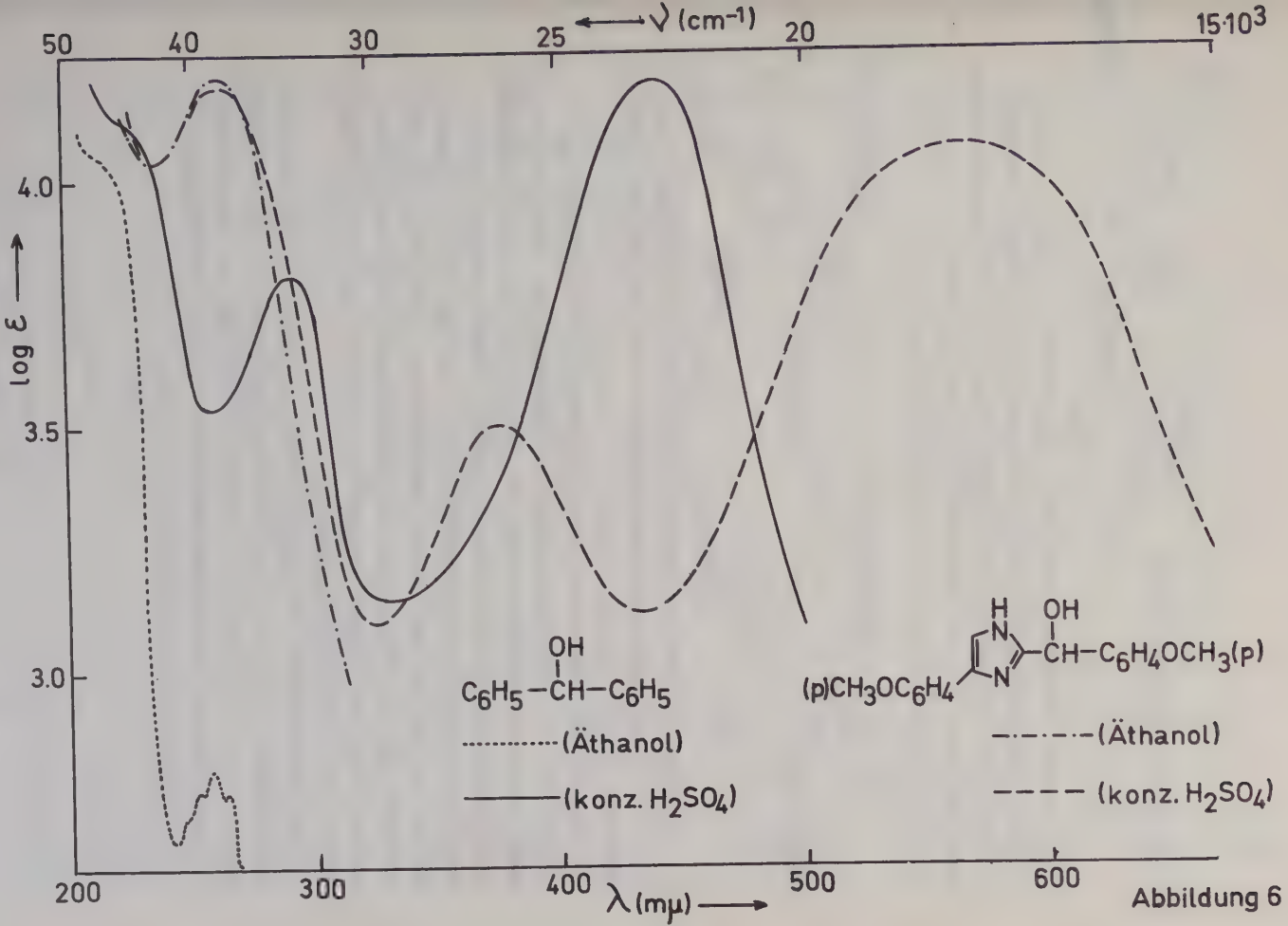
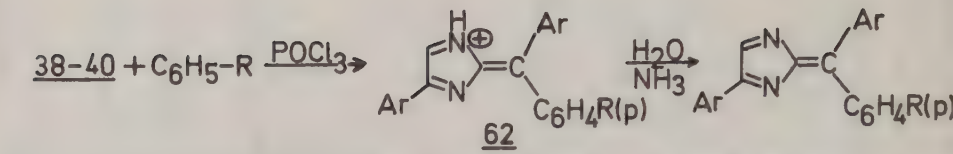
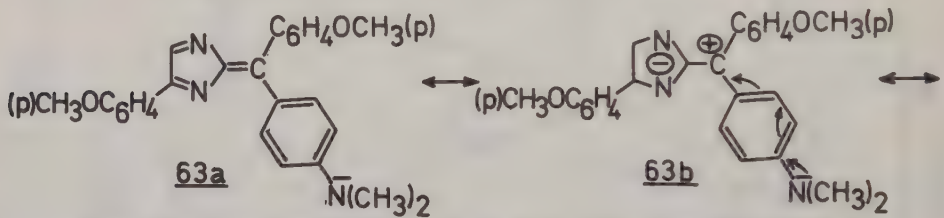

50
40
30
25
ν̃ (cm⁻¹)
20
15·10³
4.0
3.5
3.0
log ε
200
300
400
λ (mμ)
500
600
OH
C6H5–CH–C6H5
(Äthanol)
(konz. H2SO4)
H
N
OH
CH–C6H4OCH3(p)
(p)CH3OC6H4
N
(Äthanol)
(konz. H2SO4)

Abbildung 6



62

Hieraus konnte in einem Fall (40, R=N$(CH_3)_2$) ein 1.4-Diazafulven isoliert werden. Da die Aufarbeitung mit Wasser erfolgt, ist es, bei der Elektrophilie des C-Atoms 6, nicht verwunderlich, daß bis jetzt nur die Reindarstellung von 63 glückte, bei dem die positive Ladung besonders gut stabilisiert ist.



63a 63b

63 wurde in geringer Ausbeute in fast schwarzen Nädelchen erhalten. In sehr geringer Menge konnte es auch bei der Synthese des Carbinols 68[+)] isoliert werden.

Die Reaktivität der Ketone 38-40 bei diesen Kondensationsreaktionen ist deutlich abgestuft. Während 40 mit Anisol nicht mehr reagiert, beobachtet man bei 38 eine relativ rasche Reaktion, wobei sich jedoch keine analysenreine Produkte erhalten ließen. Den Analysenzahlen nach handelt es sich im Falle R=N$(CH_3)_2$ wahrscheinlich um ein Gemisch des Azafulvens mit dem entsprechenden Carbinol 67. Das UV-Spektrum des Umsetzungsprodukts von 38 mit Anisol zeigt Abbildung 7 zusammen mit dem von 63: Es liegt das gleiche π-Elektronensystem vor.

Das PMR-Spektrum von 63 (in $CDCl_3$, Tetramethylsilan als innerer Standard) zeigt die Protonen der Dimethylamino- bzw. Methoxy-Gruppe bei τ = 6.9 bzw. 6.1, während das Proton am Heterocyclus in das Multiplett der aromatischen Protonen mit Schwerpunkt bei τ = 2.5 fällt (Flächenverhältnis 6:6:13).

+) vgl. S.25

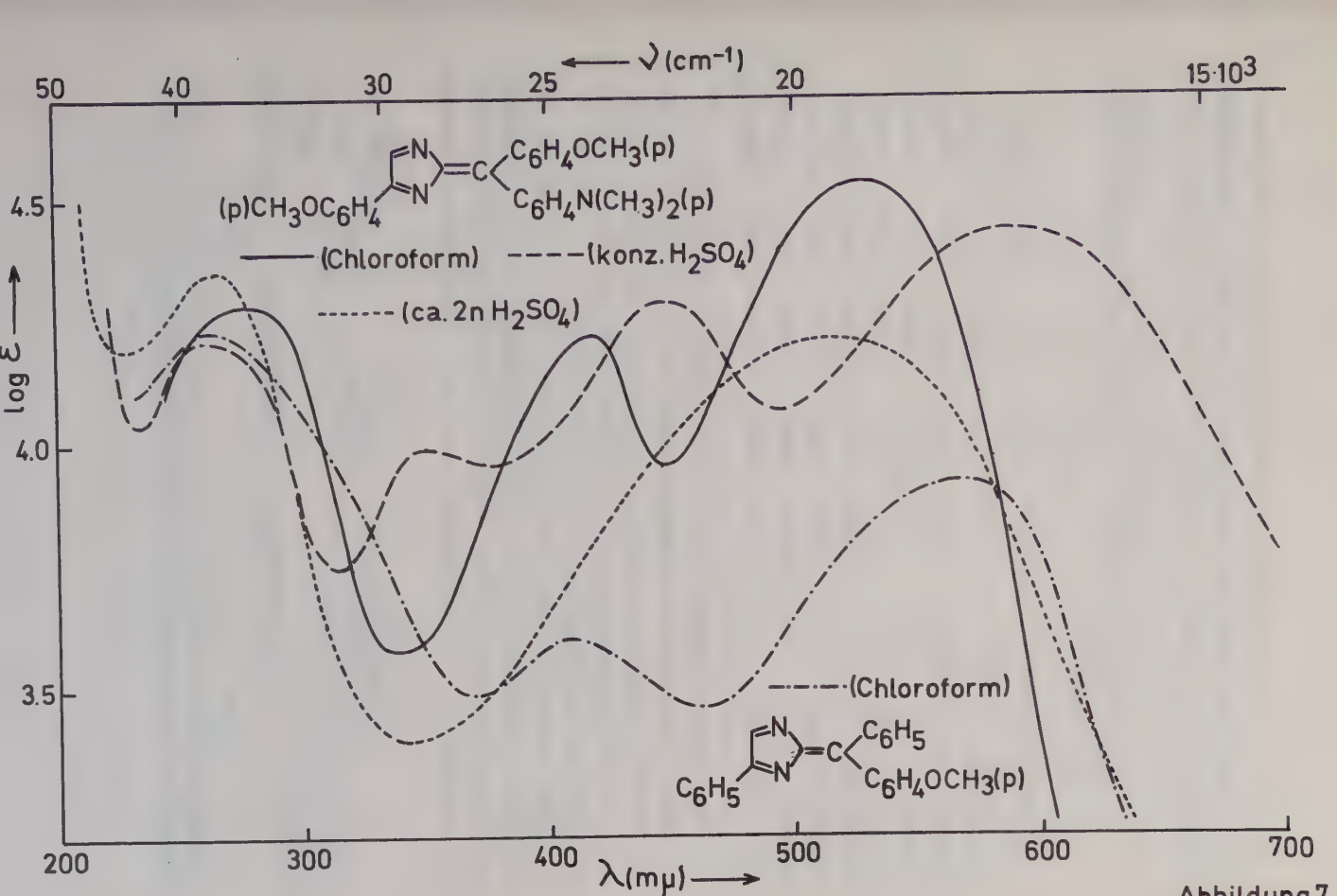

50
40
30
25
20
15·10³
ν (cm⁻¹)
4.5
4.0
3.5
log ε
(p)CH₃OC₆H₄
C₆H₄OCH₃(p)
C₆H₄N(CH₃)₂(p)
(Chloroform)
(konz. H₂SO₄)
(ca. 2n H₂SO₄)
(Chloroform)
C₆H₅
C₆H₅
C₆H₄OCH₃(p)
200
300
400
500
600
700
λ (mμ)

Abbildung 7

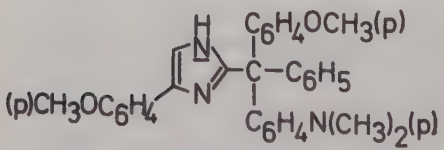
Die intensivsten Banden im UV-Spektrum liegen im Sichtbaren (vgl. Abbildung 7); ihre Maxima verschieben sich mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels stark bathochrom (vgl.Tabelle 4).

Tab.4: Lage der beiden langwelligsten Banden des 1.4-Diazafulvens 63 in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels (E_T-Werte[27])

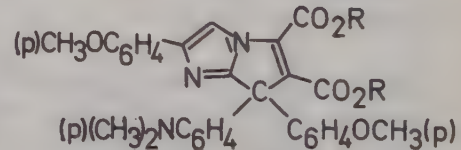
Lösungsmittel	E_T-Wert	λ_1	ε_1	λ_2	ε_2
Cyclohexan		494	35800	400	16200
Tetrachlorkohlenstoff	32.5	505	37200	4o5	17000
Benzol	34.5	515	36800	410	16600
Tetrahydrofuran	37.4	515	37600	406	17500
Chloroform	39.1	533	38000	420	18300
Dimethylformamid	43.8	535	37100	418	17100
Äthanol	50.7	560	40000	430	19800
(Eisessig)	51.9	615	48000	482	24200

Nach dieser ausgeprägt positiven Solvatochromie gehört 63, wie das 4-Nitro-4-dimethylamino-stilben oder das analoge Azobenzolderivat zu den Farbstoffen, deren Grundzustand weniger polar ist als der Anregungszustand[28], was wiederum auf eine wesentliche Beteiligung von 63a im Grundzustand hinweist.

Wie bei der geringen Elektrophilie des zentralen C-Atoms zu erwarten, reagieren nur sehr starke Nukleophile mit 63. Bei dem mit Phenyllithium erhaltenen Produkt handelt es sich wohl um das Methanderivat 64. Additionsreaktionen mit Dipolarophilen (Acetylendicarbonester, Azodicarbonester), die zu Verbindungen wie 65 führen sollten, wurden bis jetzt nicht beobachtet.



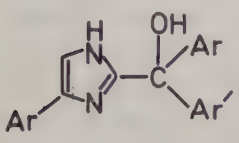
64



65

4.4. Diaryl-imidazolyl(2)-carbinole

Größere Stabilität für die Kationen der Formel 60 (Seite 18) wäre bei einem Ersatz des C 6-Wasserstoffs durch Arylreste zu erwarten. Es wurde deshalb die Synthese von Diaryl-imidazolyl(2)-carbinolen angestrebt.



66: Ar=Ar'=C_6H_5 +)

67: Ar=C_6H_5, Ar'=$C_6H_4N(CH_3)_2$(p)

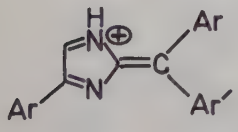
68: Ar=$C_6H_4OCH_3$(p), Ar'=$C_6H_4N(CH_3)_2$(p)

69: Ar=C_6H_5, Ar'=$C_6H_4OCH_3$(p) ++)

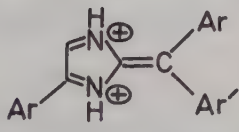
70: Ar=$C_6H_4OCH_3$(p), Ar'=C_6H_5

Die Reindarstellung der Carbinole 66-68 gelang aus den entsprechenden Aroylverbindungen mit Lithiumarylen. Beim Arbeiten mit Grignardverbindungen bildeten sich gefärbte Nebenprodukte. Wie erwähnt, konnte bei der Darstellung von 68 eine geringe Menge 63 isoliert werden. Der Versuch, durch Erhitzen von reinem 68 im Vakuum 63 herzustellen, mißlang jedoch. Auch eine Wasserabspaltung aus 66 mit Dicyclohexylcarbodiimid war nicht durchführbar; es wurde Ausgangsmaterial zurückerhalten.

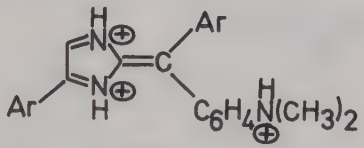
In konz. Schwefelsäure bilden die Carbinole 63-68 tatsächlich Azafulveniumionen: So ergibt 68 in konz. Schwefelsäure ein identisches Spektrum wie 63. Auch die übrigen Carbinole zeigen in diesem Medium analoge Absorptionen, wie Abbildung 8 zeigt.



71



72



73

+) Bei einem Ansatz, wo in der Phenyllithiumlösung vermutlich noch Lithium vorhanden war, wurde 2-Benzhydryl-4-phenyl-imidazol erhalten.

++) 69 und 70 konnten nicht analysenrein dargestellt werden.

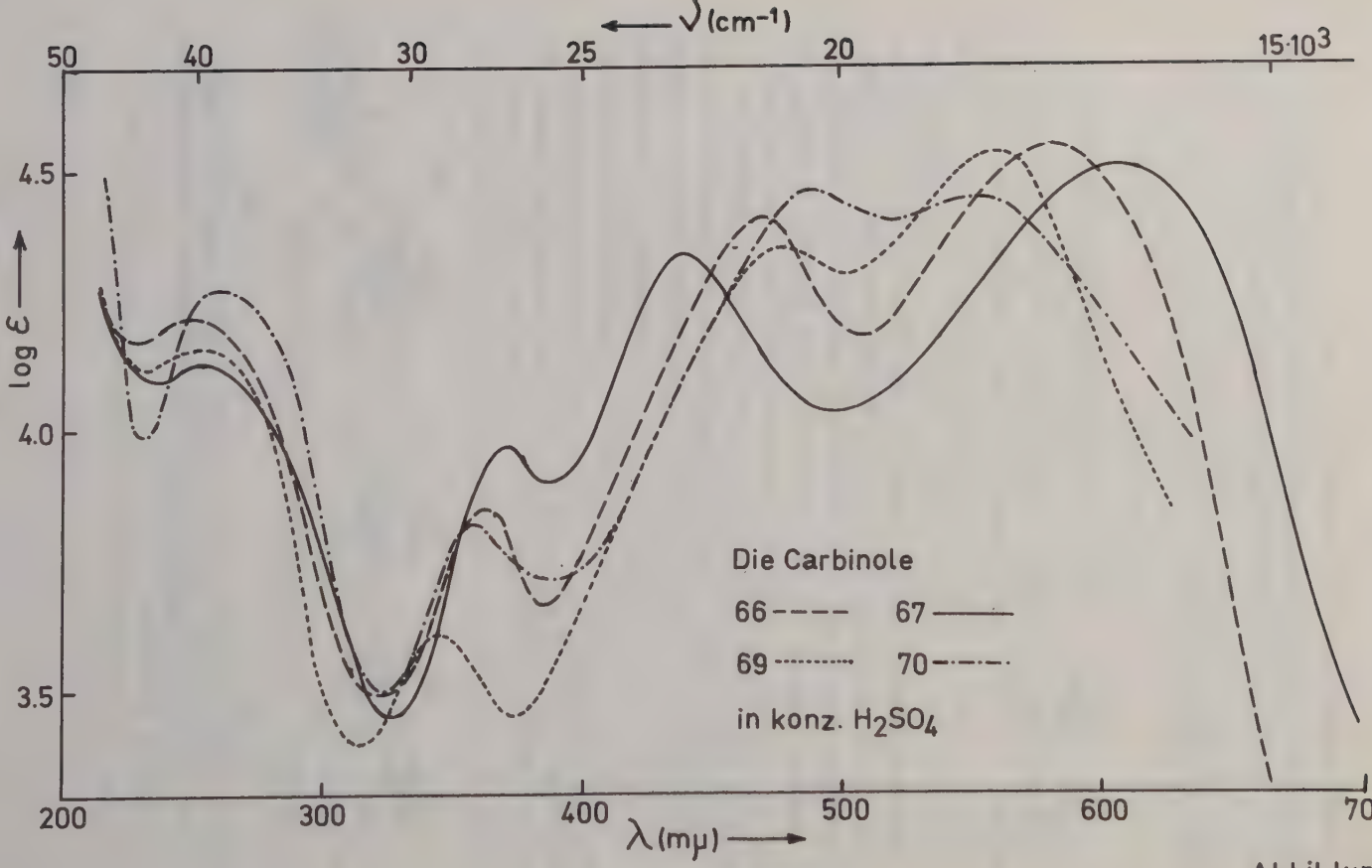
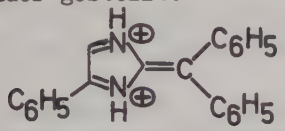

ν (cm⁻¹)
50
40
30
25
20
15·10³
4.5
4.0
3.5
log ε
Die Carbinole
66 ---- 67 ——
69 ····· 70 -·-·-
in konz. H₂SO₄
200
300
400
500
600
700
λ (mμ)

Abbildung 8

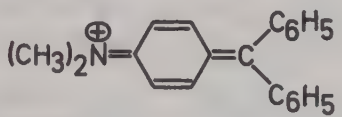
Ob in diesen schwefelsauren Lösungen Mono- 71, Di- 72 oder auch Trikationen 73 vorliegen, ist vorläufig nicht zu entscheiden. Verdünnt man die Lösungen mit Wasser, so erfolgt bei den Carbinolen ohne Dimethylaminorest Entfärbung (bei 66 mit geringen Mengen, bei 69 und 70 mit rund 50% Wasser), während bei 67 und 68 statt der beiden lanwelligen Banden nur noch eine zu finden ist, deren Maximum (unter Extinktionsabnahme) kurzwelliger liegt, was mutmaßlich mit einer Deprotonierung zu tun hat.

Beim Übergang von den Monoaryl- 60 zu den Diarylazafulveniumionen 72 bzw. 73 tritt im Sichtbaren eine neue Bande auf, analog zu den Arylmethanfarbstoffen[26]. Wie bei diesen kann die Absorption mit dem $\pi-\pi^*$-Übergang des "neuen" Diarylsystems gedeutet werden. (Die Lage der Bande, die dem zweiten Anregungszustand des Azafulveniumsystems zukommt, bleibt nahezu unverändert.)

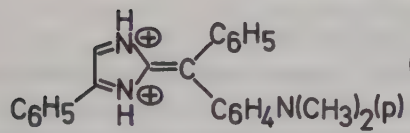
Die Analogie zu den Arylmethanfarbstoffen geht noch weiter. Im folgenden seien die Absorptionen im Sichtbaren (λ_{max} in mμ) vergleichbarer Imidazolyl-diaryl- und Triarylmethyl-kationen nebeneinander gestellt:



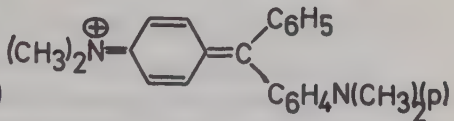
585 470



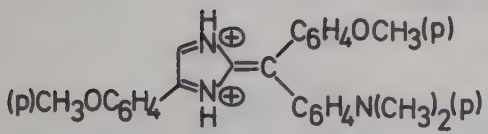
480



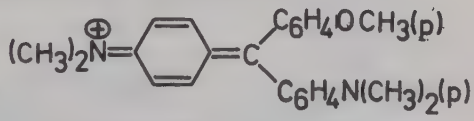
610 440



623 420



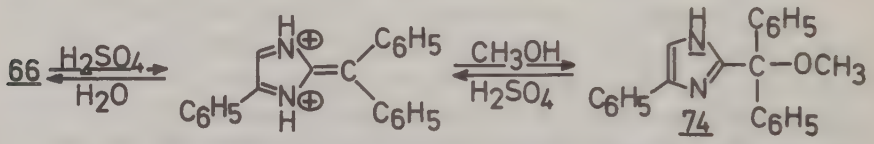
590 448



605 465

Obwohl dieser Vergleich wegen der verschiedenen Lösungsmittel und des verschiedenen Ladungszustandes nicht exakt sein kann, läßt sich doch eine völlig gleichsinnige Änderung der Absorption bei Einführung gleicher Substituenten feststellen.

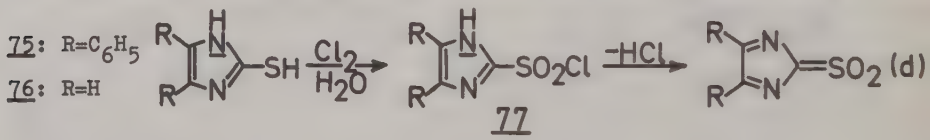
Einen präparativen Beleg für die Existenz der Ionen 71 bzw. 72 oder 73 in konz. Schwefelsäure gibt der Verlauf der Methanolyse dieser Lösungen: Aus 66 entsteht dabei die Methoxyverbindung 74.



74 ergibt erwartungsgemäß in konz. Schwefelsäure das gleiche Spektrum wie 66.

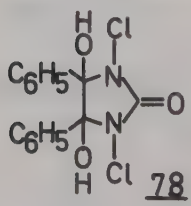
III. Versuche mit Imidazolsulfonsäurechloriden

Durch HCl-Abspaltung aus Sulfonsäurechloriden vom Typ 77 könnte man zu recht interessanten Sulfenen gelangen (Gleichung (d)).

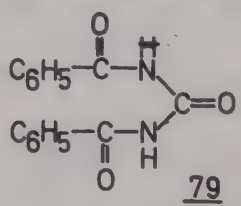


1. "4.5-Diphenylimidazol-2-sulfonsäurechlorid"

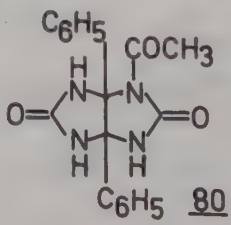
Nach der Methode von T.ZINCKE[29] konnte aus der Mercaptoverbindung 75 das entsprechende Säurechlorid nicht erhalten werden. Vermutlich wird das zugehörige Disulfid während der Reaktion noch gebildet, dann aber rasch weiter verändert. Isoliert wurde eine schwefelfreie Verbindung der Summenformel $C_{15}H_{12}Cl_2N_2O_3$, welcher wohl die Struktur 78 zukommen dürfte.



78



79



80

Dafür spricht das Vorliegen nur einer CO-Bande und einer breiten OH-Bande um 3300/cm. Für eine N-Cl-Bindung spricht die Chlorentwicklung beim Stehenlassen des Präparates und die Reaktion mit Triäthylamin in Tetrahydrofuran: Hierbei entsteht N.N-Dibenzoylharnstoff 79, ein Produkt, das auch bei der Oxydation von 4.5-Diphenyl-imidazolon-(2) mit Chromsäure erhalten wird.

Man darf annehmen, daß nach Oxydation von 75 zum 4.5-Diphenyl-imidazolon-(2) dieses N-chloriert wird. Nach H.BILTZ[30] ist dann das Auftreten von 78 verständlich.

Beim Erhitzen von 78 in Xylol und Umkristallisieren aus Eisessig entsteht neben Benzil das "Acetylendiurein" 80. Eine Erklärung für die Bildung solcher Verbindungen aus "4.5-Dihydroxyglyoxalonen" gibt ebenfalls H.BILTZ[30].

2. Imidazol-2-sulfonsäurechlorid

Die Chlorierung von 76 verläuft dagegen nach Gleichung (d): 77 (R=H) wurde in 60-proz. Ausbeute analysenrein erhalten.[+]

Versetzt man Lösungen von 77(R=H) in Tetrahydrofuran oder Acetonitril mit Triäthylamin, so beobachtet man für kurze Zeit das Auftreten einer gelben Farbe (Sulfen?) und die Ausscheidung von Triäthylammonium-chlorid. Aus der Lösung kann ein Sirup erhalten werden, der sich in Wasser mit saurer Reaktion löst und aus dem sich die zugehörige Sulfonsäure isolieren läßt.[++]

Versetzt man nach der Umsetzung mit Triäthylamin und nach Ausfällung des Hydrochlorids die Reaktionslösung mit Anilin, so läßt sich in etwa 10-proz. Ausbeute das Imidazol-2-sulfonsäureanilid erhalten. Da Triäthylammonium-chlorid nie quantitativ ausgefällt wird und stets auch Imidazolverbindungen mitgefällt werden (IR-Spektren), ist die Bildung des Anilids jedoch noch kein Beweis für das Auftreten des Sulfens.

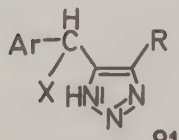
Bei Additionsversuchen mit Enamin, Phenylsenföl, Cyanacetophenon und 5-Phenyl-trithion wurden die Ausgangsmaterialien zurückgewonnen.

[+] R.O.ROBLIN und J.W.CLAPP, J.Amer.Chem.Soc.72, 4890 (1950) konnten nur geringe Mengen 77(R=H) isolieren.

[++] Dieser Sirup kann das polymere $(C_3H_2N_2SO_2)_n$ enthalten.

C. Zur Reaktion von Acetylenverbindungen mit Stickstoffwasserstoffsäure

I. Isoxazole aus Ketoacetylenen

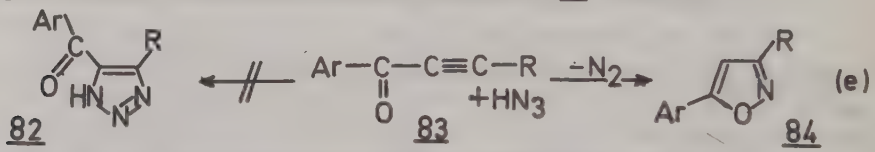


81

Zur Darstellung des 1.2.3-Triazafulvensystems 9 (Seite 3) erscheinen Verbindungen vom Typ 81 geeignet. Diese sollten seinerseits aus entsprechenden Aroyl-triazolen 82 gut zugänglich sein.

Die bekannte Synthese von 1.2.3-Triazolen durch Addition von Stickstoffwasserstoffsäure an Acetylene läßt sich auch mit Acetylen-aldehyden wie Propinal, Phenylpropinal und Acetylen-dialdehyd [31-33] durchführen. Über einen andersartigen Reaktionsverlauf wurde nie berichtet[34].

Wie ich fand, läßt sich diese Synthese jedoch nicht auf Aroyl-acetylene vom Typ 83 (R=H,Aryl,Aroyl) übertragen. Vielmehr wurden nach Gleichung (e) bei Raumtemperatur in guten Ausbeuten die entsprechenden 3.5-disubstituierten Isoxazole 84 erhalten.



82 83 84 (e)

Tabelle 5 zeigt die auf diese Weise gewonnenen Isoxazole.

Der Beweis für die Struktur von 84 war einfach zu erbringen: Das UV-Spektrum des Produkts aus 83 (Ar=R=C_6H_5) war identisch mit dem des 3.5-Diphenyl-isoxazols[35]. Aus 83 (Ar=C_6H_5,R=$C_6H_4OCH_3$(p)) wurden mit Stickstoffwasserstoffsäure und nach der Methode von C. WEYGAND[36] mit Hydroxylamin identische Präparate erhalten.

Aus p-Methoxybenzoyl-acetylen entstand neben dem entsprechenden Isoxazol 85 noch 2-p-Methoxybenzoyl-vinylazid (86), dem die trans-Konfiguration zugeschrieben werden kann. Eine Azidbande im IR-Spektrum bei 2140/cm und im PMR-Spektrum (vgl. Abb.9) zwei Dubletts mit den Schwerpunkten 3.23 bzw. 2.47 τ und der Kopplungskonstanten J=13 Hz sprechen für diese Struktur. 86 lieferte bei der Thermolyse unter verschiedenen Bedingungen immer nur p-Methoxybenzoyl-acetonitril (87)[+].

[+] Die Struktur von 87 wurde gesichert durch Synthese aus p-Methoxyphenacylchlorid und Kaliumcyanid nach A.SONN 37).

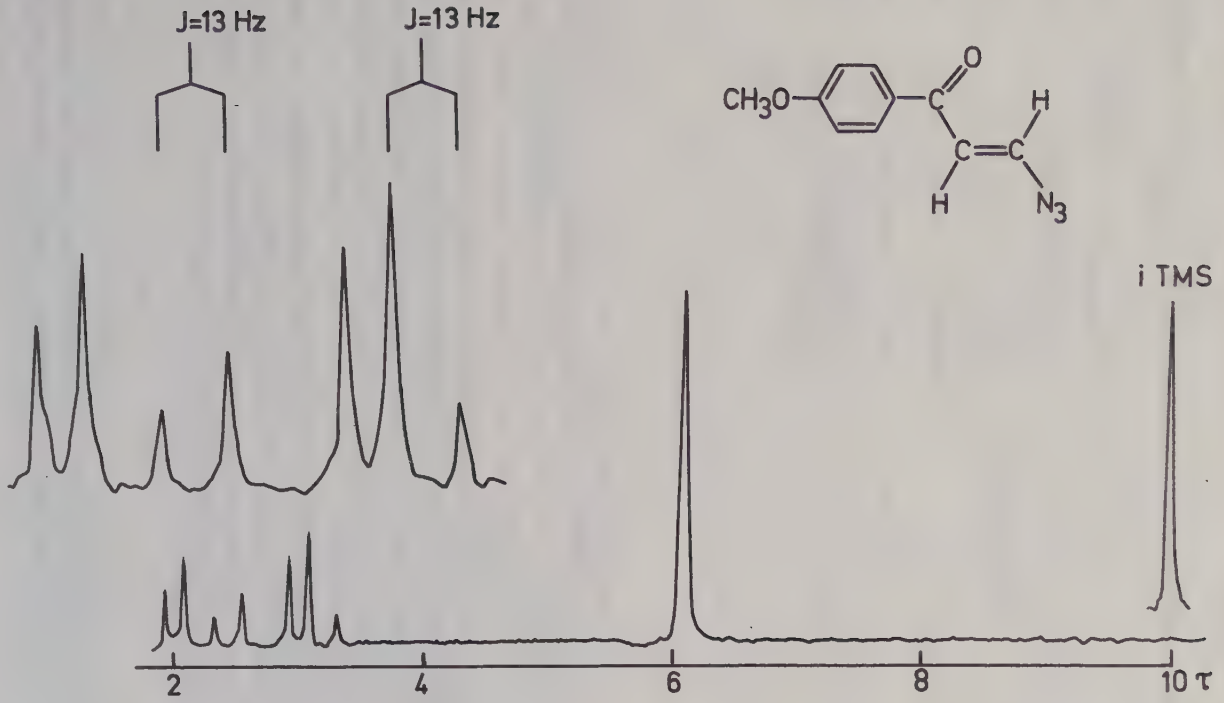
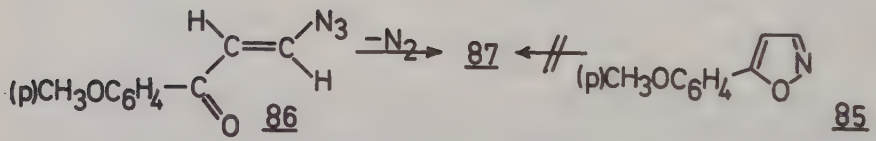


Abb.9: PMR-Spektrum des 2-p-Methoxybenzoyl-vinylazids (86)

Tab.5: Isoxazole aus Acetylenketonen und Stickstoffwasserstoffsäure

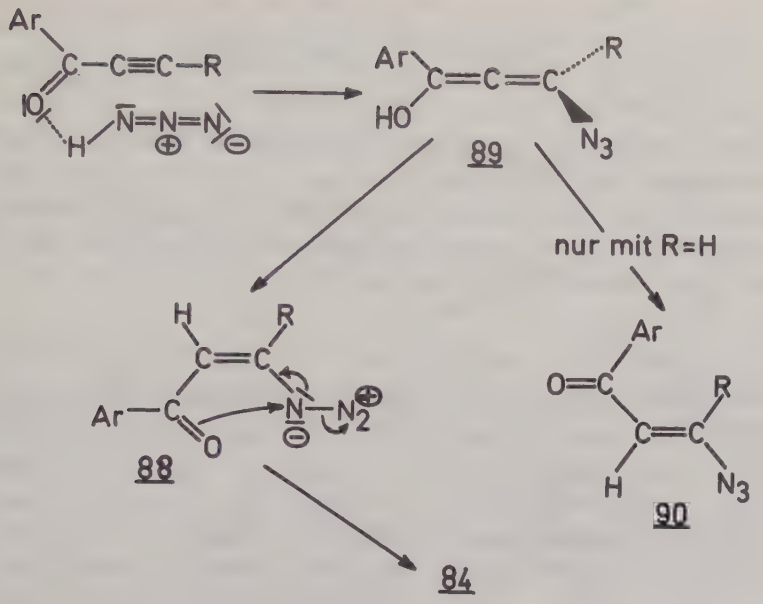
Acetylenketon (83) Ar	R	-isoxazol (84)	% Ausb.
C_6H_5	C_6H_5	3.5-Diphenyl-	67
(p)CH_3O-C_6H_4	C_6H_5	3-Phenyl-5-(p-methoxy-phenyl)-	52
C_6H_5	(p)CH_3O-C_6H_4	5-Phenyl-3-(p-methoxy-phenyl)-	60-66
(p)NO_2-C_6H_4	C_6H_5	3-Phenyl-5-(p-nitro-+) phenyl)-	62
C_6H_5	C_6H_5-CO	5-Phenyl-3-benzoyl-	76
(p)CH_3O-C_6H_4	H	5-(p-Methoxy-phenyl)-(+2-(p-Methoxy-benzoyl)-vinylazid)	45 (32)



Bei der Bildung von 87 wird die Stufe des Isoxazols sicher nicht durchlaufen, denn einerseits ergab 85 unter den Bedingungen der Zersetzung von 86 kein 87, andererseits erfolgt die bekannte Ringöffnung der Isoxazole mit Wasserstoff in 3-Stellung nur unter Alkalieinwirkung[38].

Aufgrund dieser Beobachtung darf man annehmen, daß bei der Entstehung der Isoxazole aus den Acetylenen 83 die Stufe der instabilen cis-2-Aroyl-vinylazide 88 durchlaufen wird, und es soll folgender Mechanismus vorgeschlagen werden:

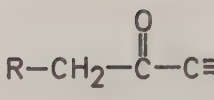
+) Die Darstellung des Isomeren scheiterte schon bei der Synthese des entsprechenden Aroylacetylens: Das Natriumsalz von p-Nitrophenylacetylen konnte nicht erhalten werden.



Danach besteht der einleitende Schritt in einer 1.4-Addition der Stickstoffwasserstoffsäure an das konjugierte On-in-System, wobei das Kumulen 89 entsteht, in welchem sich die Substituenten in keiner Weise räumlich behindern. Wenn aus 89 durch Prototropie die konjugiert ungesättigte Ketongruppierung hergestellt werden soll, so hat das System grundsätzlich die Möglichkeit, in die trans- 90 oder die cis-Konfiguration 88 umzuklappen. Aus sterischen Gründen ist aber im Falle R=Aryl die Einstellung der Konfiguration 90 unterbunden, denn hier käme es zu einer starken Störung der koplanaren Anordnung der Substituenten am konjugierten System O=C(Ar)-C=C(R). Dies ist nicht der Fall, wenn R=H, womit das Auftreten von 86 erklärt ist.

In allen Fällen aber kann das System ungehindert in die cis-Lage 88 ausweichen, wobei jedoch sofort die irreversible Eliminierung von Stickstoff eingeleitet wird.

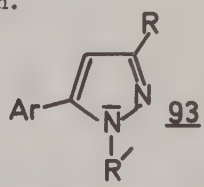
Die Möglichkeit einer Lichtreaktion konnte am Beispiel 83 ($Ar=C_6H_5$, $R=C_6H_4OCH_3(p)$) ausgeschlossen werden. Mit und ohne Lichteinstrahlung wurde das entsprechende Isoxazol in praktisch gleicher Ausbeute erhalten.



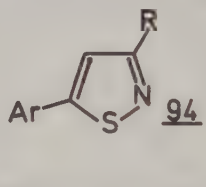
91: R=H
92: R=H_6H_5

Die Beschränkung der angegebenen Synthese auf Aroylacetylene ist sehr streng. Unter gleichen Bedingungen wurden aus 91 und 92 Teere erhalten, die zum größten Teil aus Ausgangsmaterial bestanden, wie das IR-Spektrum zeigte. Aus Propinal entstand der schon bekannte Triazolaldehyd[31] nahezu analysenrein in 50-proz. Ausbeute.

Die Einfachheit der beschriebenen Isoxazolsynthese lädt dazu ein, nach dem gleichen Schema die Synthese anderer Heterocyclen zu versuchen.



93

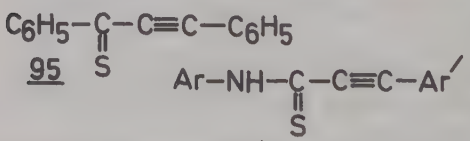


94

Ersetzt man den Sauerstoff in 83 durch die Iminogruppe NR' oder durch Schwefel, so sollte man, bei analogem Verlauf zu Pyrazolen 93 bzw. Isothiazolen 94 gelangen.

II. 3-Arylimine des 5-Phenyl-3H-1.2-dithiols aus Phenylthiopropiolsäureaniliden

Beim Versuch, das Thioketon 95 aus Thiobenzoylchlorid und Phenylacetylid darzustellen, wurde eine Verbindung erhalten, die keine Acetylengruppierung enthielt. Für die Reaktion mit Stickstoffwasserstoffsäure wurde deshalb



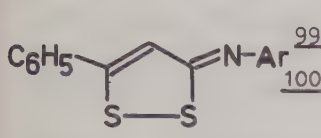
95

96: Ar=Ar' = C_6H_5
97: Ar=$C_6H_4OCH_3$(p), Ar' = C_6H_5
98: Ar=C_6H_5, Ar' = $C_6H_4OCH_3$(p)+)

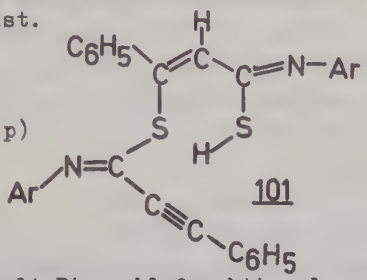
das von D.E.WORRAL[39] beschriebene Phenylpropiolsäurethioanilid 96 und das noch nicht beschriebene Analoge 97 herangezogen. Jedoch trat hier ein völlig anderer Reaktionsverlauf ein als bei den

+) 98 konnte nur in Form des "Dimeren" (s.u.) erhalten werden.

Aroylacetylenen 83. Wie die Analyse zeigte, erfolgte überhaupt keine Reaktion mit Stickstoffwasserstoffsäure. Man erhielt in guten Ausbeuten die Dithiolanile 99 und 100, womit, bei der guten Zugänglichkeit der Ausgangsverbindungen, ein sehr einfacher Weg zu diesen Trithionabkömmlingen eröffnet ist.



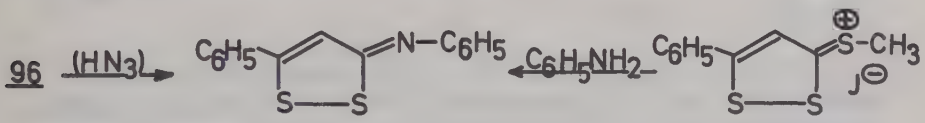
99: Ar=C_6H_5
100: Ar=$C_6H_4OCH_3$(p)



101

Die Bildung des Heterocyclus kann man als Ringschlußreaktion der Verbindungen 101 verstehen. D.E.WORRAL hatte ein solches "Dimerisierungsprodukt" beim Erwärmen von 96 erhalten. Möglicherweise bewirkt die Gegenwart der Säure eine beschleunigte Einstellung der reaktionsfähigen "Enthiolform" bei Zimmertemperatur. Ob die Stickstoffwasserstoffsäure durch eine andere Säure zu ersetzen ist, wurde allerdings nicht geprüft.

Der Strukturbeweis gelang sehr einfach im Fall 99: Aus 5-Phenyl-3-methylmercapto-dithiolium-jodid wurde mit Anilin ein identisches Produkt erhalten:

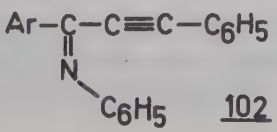


99

Eine Addition von Acetylendicarbonester - wie bei den entsprechenden Trithionen - ist bei 99 nicht möglich.

III. Reaktion von Stickstoffwasserstoffsäure mit Ketiminoacetylen

α-Ketiminoacetylene sind noch nicht beschrieben worden.



102

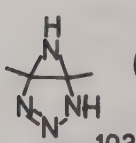
Ar = C_6H_5

Ar = $C_6H_4NO_2$(p)

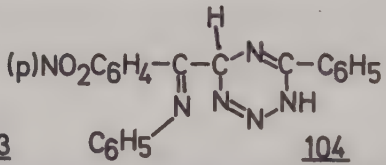
Die Darstellung aus Natriumphenylacetylid und Säureimidchloriden gelang nur im Fall 102 (Ar = $C_6H_4NO_2$(p)).

Dessen Reaktion mit überschüssiger Stickstoffwasserstoffsäure nahm jedoch auch hier einen anderen Verlauf als bei den Aroylacetylenen 83. Aus Analyse und Molekulargwicht des Reaktionsprodukts ersah man, daß außer einer NH-Gruppe noch ein Molekül HN_3 in das Molekül eintrat, wobei jedoch kein Azid entstand. Im Molverhältnis1:1 eingesetzt, lieferten die Komponenten das gleiche Produkt.

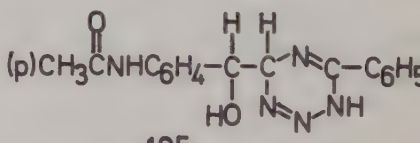
Seine Hydrolyse zeigte, daß die Ketiminogruppe bei der "Azidierungsreaktion" intakt blieb: Unter Abspaltung von Anilin erhielt man ein Keton, das noch den ganzen "Azidstickstoff" enthielt. Bei der katalytischen Hydrierung des Ketons in Acetanhydrid blieb ebenfalls der gesamte Stickstoff im Molekül erhalten. Jedoch war die Ausbeute hierbei nicht quantitativ, und es traten teerige Nebenprodukte auf. Dies deutet auf eine teilweise Zersetzung der Verbindung hin, bei der Stickstoff entsteht, zumal die Wasserstoffaufnahme unter der der Theorie blieb.



103



104



105

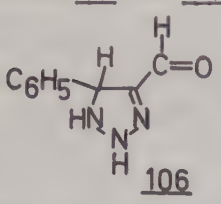
Die relativ große Stabilität der drei neuen Verbindungen schließt wohl das Vorliegen eines Azirinotriazolins 103 aus. Ohne einen Beweis für das Vorliegen eines 1.2.3.5-Tetrazinins führen zu können, erscheint mir 104 als eine mögliche Struktur für das "Azidierungsprodukt". Durch Hydrolyse entsteht hieraus das entsprechende Keton, dessen Hydrierung in Acetanhydrid 105 ergibt.

D. Triazole

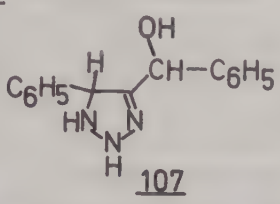
I. Reaktion von 1.2.3-Triazol-aldehyd mit Phenyllithium

Nach den überraschenden Ergebnissen der Reaktion von Stickstoffwasserstoffsäure mit Aroylacetylenen wurde versucht, durch Umsetzung von Triazolaldehyd mit Phenyllithium zu einem Carbinol der

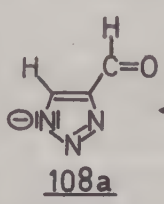
Struktur 81 zu gelangen. J.L.RIESOMER und G.SUMRELL[40] beschreiben analoge Reaktionen mit N-Phenyltriazolaldehyd. Die Darstellung eines Carbinols 81 glückte jedoch nicht. Statt dessen wurden, in geringer Ausbeute, zwei Verbindungen isoliert, denen ich die Strukturen 106 und 107 zuerteilen möchte.



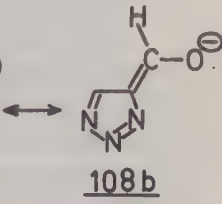
106



107



108a



108b

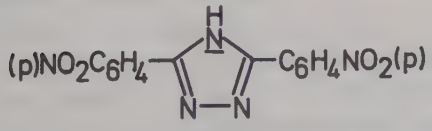
Das IR-Spektrum beider Verbindungen zeigte nicht die erwartete breite NH-Assoziations-Bande und bei 106 eine tiefliegende CO-Bande (1640/cm; beim Triazolaldehyd 1665/cm). In konz. Schwefelsäure löste sich 107 mit intensiv oranger Farbe (Vorliegen eines Phenyl-carboniumions!), was bei 106 nicht der Fall war.[+)]

Während die Entstehung von 106 durch Addition von Phenyllithium an die CN-Doppelbindung des zunächst entstehenden Triazolanions 108b verständlich erscheint, ist die Bildungsweise von 107 offen.

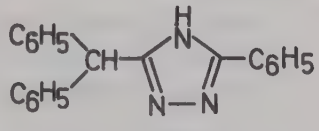
Eine nähere Untersuchung dieser beiden interessanten Verbindungen wurde nicht vorgenommen.

II. 1.2.4-Triazole

Um zunächst einen orientierenden Hinweis für die Absorption des Systems 10 (Seite 3) zu bekommen, sollte die Halochromie von 109 untersucht werden.



109



110

[+)] Für die Aufnahme von PMR-Spektren stand zu wenig Material zur Verfügung

Im Gegensatz zum Tris-(p-nitrophenyl)-imidazol[5] zeigte 109 aber nur eine sehr geringe bathochrome Verschiebung der längstwelligen Bande beim Übergang ins basische Milieu.

3-Phenyl-5-benzhydryl-1.2.4-triazol (110)

Die Darstellung von 110 aus Diphenylacetyl-benzoyl-hydrazid nach R.STOLLÉ[41] gelang nicht. K.T.POTTS[42] beschreibt eine Synthese zur Darstellung von 3-Alkyl-5-aryl-triazolen aus einem Arylcyanid und einem Alkylhydrazid-Tosylat. Hierbei darf keine Vertauschung der Reste vorgenommen werden, da sonst Diaryltriazole entstehen. Trotzdem glückte es, bei der Umsetzung von Benzhydrazidtosylat und Diphenylacetonitril das gewünschte Triazol 110 in 15-proz. Ausbeute zu isolieren. Aus Benzonitril, Diphenylacethydrazid und Toluolsulfosäure wurde, zwar in geringerer Ausbeute, ein identisches Produkt erhalten.

Bromierung von 110 in siedendem Tetrachlorkohlenstoff ergab nicht das gesuchte Bromid, sondern ein farbloses Addukt mit einem Mol Brom. Bei Zugabe von Basen oder konz. Schwefelsäure trat die Farbe des freien Broms auf, und 110 konnte dabei zurückerhalten werden.

Bromierte man bei 130°, so erhielt man verunreinigtes Ausgangsmaterial zurück, das wahrscheinlich auch geringe Mengen des entsprechenden 5-α-Brommethyl-Derivats enthielt, denn nach Behandlung mit wäßrigem Ammoniak löste es sich in konz. Schwefelsäure orangefarben. (Das zugehörige Carbinol konnte jedoch nie gefaßt werden.) Bei einem solchen Bromierungsversuch wurde ein bromhaltiges Nebenprodukt isoliert, das allerdings kein Triazol mehr war.

Diese Beobachtungen zeigen, daß 110 zwar schwer bromiert wird, daß das Bromierungsprodukt unter diesen Bedingungen aber rasch weiterreagiert.

Zusammenfassung

1. Zur Darstellung von 2.3-Benzo-1.4-diazafulvenen sind 2-α-Chloralkyl-benzimidazole ungeeignet. Sie verhalten sich vielmehr wie Alkylhalogenide. Bei der HCl-Eliminierung wurden immer nur die entsprechenden Benzimidazolo-piperazine erhalten. Auch Versuche mit 4-Chlormethyl-imidazol ergaben keine Hinweise für das Auftreten einer Azafulvenzwischenstufe. Nur bei der Darstellung des 2-α-Chlorbenzyl-benzimidazols tritt möglicherweise in einer Nebenreaktion ein Azafulven auf.

Die in der Literatur als 2-α-Hydroxybenzhydryl-benzimidazol beschriebene Verbindung ist in Wirklichkeit das isomere Benzopyrazinon.

2. Bei der Bromierung des 4.5-Diphenyl-2-benzyl-imidazols konnte ein komplizierter gebautes Azafulven erhalten werden, das die erwartete Addition mit Acetylendicarbonester einging und eine neue Umlagerung zeigte.

3. Zur Erklärung der bemerkenswerten spektroskopischen Eigenschaften der 2-Aroyl-imidazole wurde ein Vorschlag gemacht.

Bei der Kondensation dieser Verbindungen mit Dimethylanilin oder Anisol entstehen 1.4-Diazafulvene, deren Reindarstellung in einem Fall gelang.

Die Umsetzung mit Lithiumarylen bzw. die katalytische Hydrierung der 2-Aroyl-imidazole führt zu Imidazolyl-carbinolen, die in konz. Schwefelsäure 1.4-Diazafulvenium-Salze bilden.

4. Eine Sulfenzwischenstufe bei der Reaktion von Imidazol-2-sulfonsäurechlorid mit Triäthylamin ließ sich nicht eindeutig nachweisen.

5. Aroylacetylene liefern mit Stickstoffwasserstoffsäure keine Triazole, sondern 5-Aryl-isoxazole. Daß die Bildung der Isoxazole über instabile cis-2-Aroyl-äthylenazide verläuft, konnte wahrscheinlich gemacht werden.

6. Unter den Bedingungen dieser sehr einfachen Isoxazolsynthese erhält man aus Phenylthiopropiolsäureaniliden keine Isothiazol-Derivate, sondern 3-Anile des 5-Phenyl-3H-1.2-dithiols, ein bequemer Weg zu diesen Trithionabkömmlingen.

7. Aus einem erstmals dargestellten Ketiminoacetylen wurde mit Stickstoffwasserstoffsäure in einer überraschenden Reaktion eine

hochstickstoffhaltige Verbindung erhalten, deren Struktur nur teilweise geklärt werden konnte.

8. 1.2.3-Triazol-aldehyd ergibt mit Lithiumphenyl nicht das erwartete Triazolylcarbinol, sondern Triazolinderivate.

Das neu dargestellte 3-Phenyl-5-benzhydryl-1.2.4-triazol konnte nicht zu dem entsprechenden 5-α-Brommethyl-Derivat umgesetzt werden.

Experimenteller Teil[+)]

I. Versuche mit Benzimidazolen

1. 2-(α-Halogenalkyl)-benzimidazole

2-Chlormethyl-benzimidazol (11)

Darstellung: Nach der Methode[7)] (Molverhältnis o-Phenylendiamin : Chloressigsäure = 1:1.5, 1 Stde. kochen in 4n HCl) betrug die Rohausbeute 80%, nach [8)] (o-Phenylendiamin und Imidsäureester des Chloracetonitrils im Molverhältnis 1:1, 1 Stde. in Methanol kochen) betrug die Rohausbeute 70%.

Kinetik der Verseifung bei 70°: 0.858 g (5.15 mMol) 11 wurden in 50.0 ccm Dimethylformamid (DMFA) (über $CaCl_2$ dest.) + 50.0 ccm Wasser (dest.) gelöst. Es wurden jeweils 5-ccm-Proben dieser Lösung mit n/10 NaOH (Bromthymolblau als Indikator) titriert. Tabelle 6 zeigt den Verbrauch an Natronlauge und den sich daraus errechnenden Gehalt an noch vorhandenem 11.

Tab.6: Kinetik der Verseifung von 11 in DMFA/Wasser (1:1) bei 70° und 80°

Messung bei 70° Einwaage 0.858 g			Messungen bei 80° Einwaage 0.846 g		Einwaage 1.663 g		
Min.	ccm n/10 NaOH	10^3. mMol 11	ccm n/10 NaOH	10^3. mMol 11	ccm n/10 NaOH	10^3. mMol 11	Min.
0	-	(258)	-	(254)	-	(499)	0
20	0.20	238	0.20	234	0.50	449	10
30	0.35	223	0.40	214	0.95	404	30
53	0.40	218	0.75	179	1.55	344	55
87	0.70	188	0.95	159	2.05	294	80
133	0.85	173	1.25	129	2.40	259	105
201	1.30	128	1.55	99	3.00	199	140
268	1.55	103	1.75	79	3.45	154	180
318	1.70	88	1.90	64	3.80	119	225
358	1.80	78	2.05	49	3.95	104	257
418	1.95	63	2.10	44	4.10	89	287
			2.25	29	4.35	64	353
k	$5.62 \cdot 10^{-5}$ (sec^{-1})		$10.21 \cdot 10^{-5}$ (sec^{-1})		$9.98 \cdot 10^{-5}$ (sec^{-1})		k

[+)] Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. DieMolekulargewichte wurden mit dem Dampfdruck-Osmometer Modell 301A (Mechrolab.Inc.) bei 37° bestimmt. Die PMR-Spektren wurden mit dem Varian A60 aufgenommen.

Bei der graphischen Auswertung folgt hieraus $k \cdot \log e = 1.465 \cdot 10^{-3}$ und damit $k = 5.62 \cdot 10^{-5} (sec^{-1})$ und $t_{1/2} = 12330 (sec)$.
Bei 80° wurden Messungen mit Lösungen verschiedener Konzentration durchgeführt:

a) 0.846g (5.08 mMol) 11 in 50 ccm DMFA + 50 ccm Wasser
b) 1.663g (9.98 mMol) 11 im gleichen Lösungsmittelgemisch.

Die Ergebnisse zeigt ebenfalls Tabelle 6.

Die nahezu gleichen Konstanten zeigen eine pseudomonomolekulare Reaktion an. Als Mittelwert ergibt sich $k = 10.1 \cdot 10^{-5} (sec^{-1})$ und $t_{1/2} = 6870 (sec)$. Die Aktivierungsenergie zwischen 70° und 80° errechnet sich aus den Konstanten $k_{70°}$ und $k_{80°}$ nach der Arrheniusgleichung zu A=+13.4 (kcal).

Umsetzung von 11 mit Äthylat und Norbornadien:

Zur Lösung von 0.70g (30 mTom) Natrium in 60 ccm absol. Äthanol und 40 ccm Norbornadien wurden bei Raumtemperatur 5.0g (30 mMol) 13 gelöst in Äthanol zugetropft. Es wurde keine Temperatursteigerung beobachtet. Anschließend wurde 3 Stunden unter Rückfluß gekocht und über Nacht gerührt. Der gebildete Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und aus Eisessig/Wasser umkristallisiert, Schmp. >320°(Zers.). (Lit.[10] Schmp. >320°)

(UT 1) 2.268 mg Substanz, 0.445 ccm N_2 bei 25°/715 Torr

$C_{16}H_{12}N_4$ (260.3) Ber. N 21.53 Gef. N 21.14

IR-Spektrum (KBr): Keine NH-Bande, linienarm.

[Benzimidazolyl-(2)]-methyl-triäthylammonium-chlorid (21):

5.0g (30 mMol) 11 wurden in 75 ccm absol. Tetrahydrofuran (THF) gelöst, die Lösung unter Rückfluß gekocht und hierbei 15 ccm Triäthylamin zugetropft. Nach etwa 20 Min. kam es zur plötzlichen Ausscheidung eines farblosen wasserlöslichen Niederschlags, 7.2g (90%) vom Schmp. 185-188° (Zers.). Zur Analyse aus Chloroform/Benzol umgefällt, Schmp. 188-190° (Zers.).

(UT 2) 2.993 mg Substanz, 0.428 ccm N_2 bei 25°/716 Torr
(UT 3) 4.282 mg Substanz, 9.88 mg CO_2, 3.23 mg H_2O

$C_{14}H_{22}ClN_2$ (267.3) Ber. C 62.79 H 8.28 N 15.70
Gef. C 62.97 H 8.44 N 15.43

Nach 21 Stdn. Rückflußkochen in Dioxan konnte 21 unverändert zurückgewonnen werden. Nach 3 Stdn.Kochen in Äthanol mit überschüssigem Azodicarbonester wurden 88%, mit überschüssigem Acrylester 97% 21 zurückerhalten (Schmp., Misch-Schmp.).

[Benzimidazolyl-(2)]-methyl-triphenylphosphonium-chlorid (22):
2.35 g (9.00 mMol) Triphenylphosphin in 1.50 g (9.00 mMol) 11 wurden in THF gelöst und 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Stehen im Eisschrank kristallisierten 2.00 g (52%) analysenreines 18 vom Schmp. 276-279° (Zers.) aus.

(UT 4) 4.005 mg Substanz, 10.653 mg CO_2, 1.890 mg H_2O
(UT 5) 4.098 mg Substanz, 0.246 ccm N_2 bei 25°/718 Torr

$C_{26}H_{22}ClN_2P$ (428.9)	Ber.	C 72.82	H 5.17	N 6.53
	Gef.	C 72.59	H 5.28	N 6.49

2-(α- Chloräthyl)-benzimidazol (12)
1-[Benzimidazolyl-(2)]-äthyl-triäthylammoniumchlorid (23):
0.350 g (1.92 mMol) 12 wurden mit 0.3 ccm Triäthylamin in Äther/Benzol 1 Stde. erwärmt. Es schieden sich 0.35 g (65%) einer farblosen, wasserlöslichen, schon analysenreinen Substanz aus; Schmp. 138-140° (Zers., wonach die Substanz wieder fest wird)

(UT 6) 4.049 mg Substanz, 9.47 mg CO_2, 3.10 mg H_2O
(UT 7) 4.610 mg Substanz, 0.605 ccm N_2 bei 25°/750 Torr

$C_{15}H_{24}ClN$ (282.8)	Ber.	C 63.93	H 8.59	N 14.92
	Gef.	C 63.83	H 8.57	N 14.83

Bis-Benzimidazolo-[1.2-a.d]-3.6-dimethyl-piperazin (17):

a) 1.500 g (8.30 mMol) 12 wurden mit 1.2 ccm Triäthylamin (8.8 mMol) in 25 ccm absol. THF 21 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Die Lösung wurde in 250 ccm Wasser eingerührt, wobei das Produkt äußerst fein verteilt ausfiel; 0.910 g (76%) vom Schmp. 242-45°. Zur Analyse 2mal aus DMFA/Äther umgefällt (große Verluste), Schmp. 255-257°.

(UT 8) 4.088 mg Substanz, 10.915 mg CO_2, 1.910 mg H_2O
(UT 9) 2.618 mg Substanz, 0.460 ccm N_2 bei 23°/719 Torr

$C_{18}H_{16}N_4$ (288.3)	Ber.	C 74.97	H 5.59	N 19.44
	Gef.	C 74.56	H 5.35	N 19.17

IR-Spektrum (KBr): Keine NH-Bande

b) 0.90 g (5.0 mMol) 12 wurden mit 2.50 g (10.0 mMol) des Diels-Alder-Addukts aus Cyclopentadien und Azodicarbonsäurediäthylester 1 Tag in THF gekocht, von ausgeschiedenem Triäthylammoniumhydrochlorid abgetrennt und eingedampft. Nach Verreiben des hinterbleibenden Teers mit Äther konnten 0.40 g 17 vom Schmp. 229-231° erhalten werden.

c) Bei einem gleichen Ansatz mit Norbornadien als Abfänger wurden 0.66 g Rohprodukt erhalten.
Nach den IR-Spektren waren die Produkte der Versuche b) und c) identisch mit 17.

2. 2-(α-Aryl-α-halogenmethyl)-benzimidazole

2-Benzyl-x-brom-benzimidazol:

21.0 g (0.10 mMol) 2-Benzyl-benzimidazol wurden in Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und unter Belichtung mit einer 500 Watt-Lampe 16.0 g (0.10 mMol) Brom bei Raumtemperatur innerhalb von 2-3 Stdn. zugetropft. (Bei Bromierung in siedendem Tetra wurde ein rotbrauner Teer erhalten, aus dem nichts isoliert werden konnte.) Nach eintägigem Stehen war das Produkt (34 g) fest geworden. Zur Reinigung wurde mit THF verrieben: 10.5 g (28%) vom Schmp. 245-250°. Zur Analyse 2mal aus Isobutanol, Schmp. 259-61°.

(UT 10) 3.497 mg Substanz, 5.883 mg CO_2, 1.040 mg H_2O
(UT 11) 3.210 mg Substanz, 0.216 ccm N_2 bei 25°/719 Torr
(UT 12) 9.980 mg Substanz, 10.410 mgAgBr

$C_{14}H_{11}BrN_2 \cdot HBr$ (368.1)	Ber.	C 45.68	H 3.29	N 7.61	Br. 43.42
	Gef.	C 45.91	H 3.33	N 7.29	Br. 44.29

PMR-Spektrum in Dimethylsulfoxid(Tetramethylsilan als interner Standard): Signale bei τ = 5.4 und 2.6 im Flächenverhältnis 1:4

Versuch, 2- Benzhydryl-benzimidazol zu bromieren: Zur Suspension von 2.84 g (10.0 mMol) 2-Benzhydryl-benzimidazol in siedendem Tetra wurden langsam 1.60 g (10.0 mMol) Brom getropft, das ziemlich rasch verbraucht wurde. Nach dem Umkristallisieren des Rohprodukts aus Acetanhydrid erhielt ich 2.05 g (56%) Hydrobromid des Ausgangsmaterials vom Schmp. 252-254°. Aus der Mutterlauge konnte nichts isoliert werden.

2-α- Hydroxybenzyl-benzimidazol (13)

2-α- Chlorbenzyl-benzimidazol-hydrochlorid (15):

2.24 g (10.0 mMol) 13 wurden in 20 ccm Chloroform suspendiert und bei Raumtemp. 6.0 g (50 mMol) Thionylchlorid (über Leinöl dest.), in Chloroform gelöst, zugetropft. (Arbeitete man in der Siedehitze, so trat eine intensive rotviolette Färbung auf, die aber bald verblaßte). Unter HCl-Entwicklung erhielt man eine klare Lösung, welche rote Fluoreszenz zeigte. Nach 1 Stde. Rühren wurde Chloroform und Thionylchlorid abgezogen und das rote Produkt i. Vak. im Warmwasserbad getrocknet.

(UT 13) 11.277 mg Substanz, 4.02 ccm $^{n}/_{50}$ $AgNO_3$

$C_{14}H_{11}ClN_2 \cdot HCl$ (281.2) Ber. Cl 25.22 Gef. 25.28

UV-Spektren: (Eisessig): λ_{max} mμ (log ε) 535 (1.85), 383 (1.96).

Nach 2 Stdn. bei 130° i.Vak. (Eisessig als Lgm.): 552 (3.13), 534 386 (3.32);

(in Chloroform + Triäthylamin): 660 (2.84), 606 (2.55), 394 (2.73).

Die Bande bei 550 mμ der Lösung von 2-α- Hydroxybenzyl-benzimidazol (13) in konz. Schwefelsäure zeigte folgende Extinktionen E (bei °): 0.22 (22.2), 0.32 (39.8), 0.50 (59.6), 0.63 (70.3), 0.74 (80.4). Bei noch höheren Temperaturen trat zu rasch Zersetzung ein.

2-(α- Methoxy-benzyl)-benzimidazol (14):

0.70 g (2.59 mMol) 24-Hydrochlorid wurden in absol. Methanol gelöst und die weinrote Lösung bis zur vollständigen Entfärbung gekocht. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterblieb ein Teer,

der beim Verreiben mit Ammoniak ein kristallines Produkt ergab. Aus Benzol/Cyclohexan Schmp. 152-155°, 0.45 g (75%). Zur Analyse noch 2mal aus Äthanol/Wasser, Schmp. 156-158°

(UT 14) 4.038 mg Substanz, 11.22 mg CO_2, 2.06 mg H_2O
(UT 15) 3.351 mg Substanz, 0.363 ccm N_2 bei 26°/727 Torr

$C_{14}H_{14}N_2O$ (240.3)	Ber.	C 75.92	H 5.52	N 11.81
	Gef.	C 75.83	H 5.71	N 11.83

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} mμ (log ε) 282 (3.97), 276 (3.98), 246 (3.88)

Bis-Benzimidazolo-[1.2-a.d]-3.6-diphenyl-piperazin (18):

a) 1.40 g (4.98 mMol) 15-Hydrochlorid wurden in 50 ccm absol. THF gelöst und zur warmen rotvioletten Lösung 1.4 ccm (10 mMol) Triäthylamin gegeben, wobei vorübergehend eine intensiv grüne Farbe auftrat und ein farbloser Niederschlag ausfiel. Unter Stickstoff wurde bei einer Badtemp. von 85° noch 12 Stdn. gerührt, dann i. Vak. zur Trockne eingedampft. Nach Waschen mit Wasser/Äthanol erhielt man 1.00 g (95%) eines nahezu farblosen Pulvers vom Schmp. 250° (Zers.). Zur Analyse 1mal aus Eisessig/Wasser (Verluste): verfilzte Nädelchen vom Schmp. 280° (Zers.)

(UT 16) 4.339 mg Substanz, 12.93 mg CO_2, 1.95 mg H_2O
(UT 17) 3.161 mg Substanz, 0.401 ccm N_2 bei 24°/709 Torr

$C_{28}H_{20}N_4$ (412.5)	Ber.	C 81.52	H 4.89	N 13.58
	Gef.	C 81.32	H 5.03	N 13.60

IR-Spektrum (KBr): keine NH-Bande! UV-Spektrum (Eisessig): λ_{max} mμ (ε) 282 (15500), 274 (16450), 255 (14900).

Zum Vergleich 2-Benzyl-benzimidazol (Äthanol): 281 (8400), 275 (8200), 243 (6800)

Massenspektrum: Parent-Peak bei m/e 412.

b) Je 0.60 g (2.14 mMol) 15-Hydrochlorid wurden in Dichloräthylen mit je 2.5 mMol Dibenzoylmethan, Cyanessigsäureester und Cyanacetophenon gekocht und zur siedenden Lösung Triäthylamin gegeben. Neben Triäthylammonium-chlorid kristallisierten wechselnde Men-

gen 18 aus(Schmp. , Misch-Schmp.,IR-Vergleich). Es wurden 75% Cyanacetophenon und 60% Dibenzoylmethan zurückerhalten.

c) Nach 2 Stdn. Erhitzen von 15-Hydrochlorid i.Vak. bei 180-200° wurde versucht, die Farbstoffkomponente durch Chromatographie an basischem Aluminiumoxid (Woelm, Akt.I) abzutrennen, was jedoch nicht gelang. Am Kopf der Säule blieb eine farblose Substanz hängen, die mit 18 identisch war (IR-Vergleich). Das Dihydrochlorid von 18 erhielt man auch bei kurzem Erhitzen von 15-Hydrochlorid in Nitrobenzol.

II. Versuche mit Imidazolen

1. Vergebliche Versuche zur Gewinnung von 2-substituierten Imidazolen

Triphenyloxazol:
32.0 g (0.15 Mol) Benzil und 23.0 g (0.15 Mol) Chloracetal wurden mit 80 ccm konz. Ammoniak (ca. 1 Mol) 40 Stdn. bei 130° im Bombenrohr erhitzt. Das ausgefallene Produkt wurde mit Aktivkohle aus Isopropanol umkristallisiert: 17 g (77%) vom Schmp. 108-111°. Zur Analyse 1mal aus Äthanol, Schmp. 110-112°. Lit.[43] Schmp. 113-114°.

(UT 18) 3.409 mg Substanz, 10.620 mg CO_2, 1.610 mg H_2O
(UT 19) 3.046 mg Substanz, 0.130 ccm N_2 bei 25°/720 Torr

$C_{21}H_{15}NO$ (297.3)	Ber.	C 84.92	H 5.09	N 4.72
	Gef.	C 85.01	H 5.28	N 4.63

Mol.Gew. 299 (osmometr. in Benzol)
Ein Versuch mit Phenylacetaldehyd wurde nach diesem Ergebnis nicht mehr ausgeführt.

Tetraphenylpyrazin:
Phenylacetamidin wurde mit Benzoin (Molverhältnis 1:1) in THF 50 Stdn. auf 90° erhitzt. Neben geringen Mengen Phenylacetamid wurde "Amaron" als Hauptprodukt isoliert. Aus Isobutanol/Butylacetat Schmp. 247-251°, zur Analyse nochmals aus Dioxan/Wasser Schmp. 251-253°. Lit.[44] Schmp. 246-247°

(UT 20) 3.197 mg Substanz, 10.293 mg CO_2, 1.570 mg H_2O
(UT 21) 3.016 mg Substanz, 0.204 ccm N_2 bei 25°/721 Torr

$C_{28}H_{20}N_2$ (384.5)	Ber.	C 87.47	H 5.25	N 7.29
	Gef.	C 87.56	H 5.49	N 7.35

Mol.-Gew. 376 (osmometr. in Chlf.)
Auch aus dem Iminoester der p-Nitromandelsäure, Glyoxal und äthanolischem Ammoniak entstand nicht das gewünschte Imidazol.

Tosylat des 2-(p- Nitrobenzyl)-Δ2-imidazolins (33):
40.5 g (250 mMol) p-Nitrobenzylcyanid wurden mit 58.0g(250 mMol) 2-Amino-äthylammonium-tosylat im Kolben erhitzt. Nach 45 Min. bei 150° wurde abkühlen gelassen und die dunkle Reaktionsmasse mehrmals mit Wasser ausgekocht. Die vereinigten Auszüge wurden mit Aktivkohle behandelt. Nach dem Einengen der Lösung schieden sich 21 g (22%) gelboranger, blättriger Kristalle vom Schmp. 185-190° aus.(Aus der Mutterlauge kann weiteres Produkt gewonnen werden.) Zur Analyse 2mal aus Wasser, Schmp. 190-192°

(UT 22) 3.323 mg Substanz, 6.578 mg CO_2, 1.510 mg H_2O
(UT 23) 2.950 mg Substanz, 0.297 ccm N_2 bei 24°/714 Torr

$C_{10}H_{11}N_3O_2 \cdot C_7H_8O_3S$ (377.4)	Ber.	C 54.10	H 5.08	N 11.14
	Gef.	C 54.02	H 5.07	N 10.87

2-Benzhydryl- Δ2-imidazolin (32):
38.0 g Diphenyl-acetonitril (200 mMol) wurden mit 46.0 g (200 mMol) 2-Aminoäthylammonium-tosylat 1.5 Stdn. bei 200-230° erhitzt. Die erstarrte Schmelze wurde mit Wasser so oft ausgekocht, bis dieser Extrakt mit Natronlauge keine Fällung mehr gab. Die vereinigten Niederschläge wurden aus Methanol/Wasser umkristallisiert, 28.0 g (60%), Schmp. 133-136°. Zur Analyse 1mal aus Petroläther Schmp. 135-138°.

(UT 24) 3.175 mg Substanz, 0.343 ccm N_2 bei 23°/721 Torr

$C_{16}H_{16}N_2$ (236.3)	Ber. N 11.86	Gef. N 11.82

Bis-[(p)Methoxy-phenyl] - Δ2-imidazolinyl-(2)-carbinol (35):
14.0 g (55 mMol) Di-(p-methoxy-phenyl)-acetonitril wurden mit 13.0 g (55 mMol) 2-Aminoäthylammonium-tosylat 3 Stdn. bei 230° erhitzt. (Die Reaktion erfolgte langsamer als mit Diphenylacetonitril.) Bei gleicher Aufarbeitung wie bei 32 erhielt man nach Umkristallisieren aus Petroläther/Benzol/Cyclohexan 3.30 g (20%), Schmp. 124-130°. Zur Analyse noch 2mal Petroläther/Benzol (3:1), große, rhombische Kristalle vom Schmp. 138-140°.

(UT 25) 4.018 mg Substanz, 10.21 mg CO_2, 2.35 mg H_2O
(UT 26) 5.948 mg Substanz, 0.475 ccm N_2 bei 31°/749 Torr

$C_{18}H_{20}N_2O_3$ (312.4)	Ber.	C 69.21	H 6.45	N 8.97
	Gef.	C 69.35	H 6.54	N 8.83

Das Produkt löst sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv violetter Farbe.

Vergebliche Versuche zur Dehydrierung von 2-Benzyl- 2-imidazolin (31)
Je 8.0 g 2-Benzyl- 2-imidazolin (31) wurden 1 Stde. mit 2 g verschiedener Dehydrierungskatalysatoren (Degussa; Kobaltoxid auf Kieselgur bzw. kieselsäure, akt.Al_2O_3, akt.ZnO, Al-silikat) auf 250° erhitzt. Nach Auskochen mit Benzol wurde mit 2n-HCl ausgeschüttelt, die wäßrige Schicht mit Aktiv-Kohle aufgekocht und i. Vak. eingedampft. Es wurden jeweils 6.0 g (62%) von identischem Schmp. erhalten. Nach 4maligem Umkristallisieren aus Isopropanol: Schmp. 173-175°, (Lit.[18]-Schmp. 176°).Wie ein Vergleich der IR-Spektren zeigte, handelte es sich bei dem Produkt um das Hydrochlorid des Ausgangsmaterials.

2. 4-Chlormethyl-imidazol-hydrochlorid (36)
Reaktion mit Äthanol und Triäthylamin: 7.65 g (50.0 mMol) 36 wurden in Äthanol gekocht und überschüssiges Triäthylamin zugetropft. Nach 3 Stdn. wurden 13.2 g Triäthylammonium-chlorid (96%) abgenutscht, das Filtrat eingedampft, in 200 ccm Wasser aufgenommen und mit Pikrinsäurelösung versetzt. Der ausfallende Niederschlag wurde 2mal aus Eisessig/Wasser umkristallisiert, Schmp. 140° (Zers.)

(UT 27) 3.556 mg Substanz, 5.301 mg CO_2, 1.120 mg H_2O
(UT 28) 2.945 mg Substanz, 0.536 ccm N_2 bei 24°/710 Torr

$C_6H_{10}N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$ (355.3)	Ber.	C 40.56	H 3.41	N 19.71
	Gef.	C 40.68	H 3.52	N 19.54

Vergeblicher Versuch Norbornadien zu addieren (4-Äthoxymethyl-imidazol (43):
Die warme Suspension von 7.65 g (50.0 mMol) 36 in THF und 14.0 g Norbornadien (150 mMol) wurden zusammen mit soviel Äthanol versetzt, daß gerade Lösung eintrat. Unter Rückflußkochen wurden 12.5 g Triäthylamin (125 mMol) innerhalb von 90 Min. zugetropft. Nach Abtrennung von Triäthylammonium-chlorid wurde das Filtrat eingedampft und i.Hochvak. destilliert, wobei 3.0 g (100%) eines hellgelben Öls vom Sdp. 137-144°/0.75 Torr erhalten wurde, das sich bald verfestigte. Zur Analyse aus Benzol/Petroläther umgefällt, Schmp. 48.5-49.5° (Lit.[19]-Schmp. 53-55°)

(UT 29) 3.248 mg Substanz, 6.832 mg CO_2, 2.310 mg H_2O
(UT 30) 2.428 mg Substanz, 0.489 ccm N_2 bei 24°/711 Torr

$C_6H_{10}N_2O$ (126.2)	Ber.	C 57.10	H 7.99	N 22.20
	Gef.	C 57.40	H 8.03	N 21.65

Mol.-Gew. 276 (osmometr. in Benzol)
Bei einem gleichen Versuch mit 2.5-Diphenyl-3.4-benzofuran wurden hiervon 90% zurückerhalten.
4-Hydroxymethyl-imidazol bildet in konz. Schwefelsäure kein gefärbtes Kation.

3. Versuche mit 4.5-Diphenyl-2-benzyl-imidazol (37)

Vergeblicher Versuch zur Darstellung von Phenyl-[4.5-diphenyl-imidazolyl-(2)]-carbinol (46):
400 mg (1.00 mMol) 45 wurden in Äther gelöst und ein großer Überschuß an Butyllithium (Ätherlösung) zugegeben, wobei eine rotbraune Färbung auftrat. Nach 1 Stde. Stehen wurde vorsichtig mit 100 ml Wasser versetzt, mehrmals ausgeäthert und nach Waschen mit Wasser eingedampft. Der Rückstand ergab mit konz. H_2SO keine Verfärbung.

Auch mit Phenyllithium als Base analoges Verhalten.

Chlorierung von 4.5-Diphenyl-2-benzyl-imidazol-hydrochlorid:
Da bei einem Chlorierungsversuch von 37 in Eisessig bzw. Tetrachlorkohlenstoff (Tetra) nur das Hydrochlorid des Ausgangsmaterials isoliert werden konnte, wurde nochmals wie folgt verfahren: 1.5 g Hydrochlorid wurden in 30 ccm Tetra suspendiert und unter Belichtung mit einer 500 Watt-Lampe in der Siedehitze 10 Stdn. Chlor eingeleitet, wobei die Substanz nahezu vollständig in Lösung ging. Beim Stehen des Filtrats mit Petroläther schieden sich neben Ausgangsmaterial kugelige Kristallaggregate aus, Schmp. 155-160°; nach 2maligem Umkristallisieren aus Acetonitril farblose Nadeln vom Schmp. 166-167°.

(UT 31) 3.238 mg Substanz, 7.865 mg CO_2, 1.380 mg H_2O
(UT 32) 3.812 mg Substanz, 0.238 ccm N_2 bei 25°/716 Torr
(UT 33) 10.106 mg Substanz, 7.300 mg AgCl

$C_{22}H_{20}Cl_2N_2O$ (399.3) Ber. C 66.17 H 5.05 N 7.01 Cl 17.76
Gef. C 66.28 H 4.77 N 6.73 Cl 17.86

IR-Spektrum (KBr): νCO 1750/cm, also kein Ketoimidazol (vgl.S.56).

Hydrobromid von 47:
6.20 g (20.0 mMol) wurden in 40 ccm Tetra suspendiert und mit 1.05 ccm Brom (20 mMol) in 10 ccm Tetra 2 Stdn. im Bombenrohr auf 175° erhitzt. Nach Abgießen des Tetra wurde das getrocknete braungelbe Produkt, aus dem man einige orangegelbe Kristalle vom Schmp. 275-280° (Zers.) auslesen konnte, aus Isobutanol umkristallisiert, wobei man 0.9 bis 1.1 g orangegelber Nädelchen vom Schmp. 285° (Zers.) erhielt. (Die Ausbeute läßt sich auf 2.1 g (21%) steigern, wenn man das Rohmaterial 3mal mit kaltem Isopropanol verreibt.) Das Produkt ergab keine eindeutige Analysenwerte, da es Isobutanol offenbar hartnäckig festhält.

(UT 34) 8.675 mg Substanz, 4.090 mg AgBr.

$C_{44}H_{30}N_4O \cdot 2HBr$ (792.6) Ber. Br. 20.18 Gef. Br. 20.07
IR-Spektrum (KBr): νNH 3400-2500/cm (wie bei Imidazolen)
UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} mμ (log ε) 484 (4.41), 377 (4.07), 307 (4.60), 261 (4.47), 238 (4.46)

Bis-[2.3.6-Triphenyl-1.4-diazafulvenyl-6]-N-oxid (47):

a) Man erhitzte das Hydrobromid von 47 ca. 30 Min. i. Hochvak. bei 200-250°, wobei eine dunkelrote Substanz vom Schmp. 290° (Zers.) hinterblieb. (In einer vorgelegten Falle mit KOH konnte Bromid nachgewiesen werden.)

b) Man löste das Hydrobromid von 47 in heißem, absol. Äthanol und versetzte die Lösung mit Triäthylamin. In 70-proz. Ausbeute fiel die freie Base als prachtvoll weinroter Niederschlag aus. 47 ist schwerlöslich in Äthanol und Aceton, leichtlöslich in Chloroform. Die rotfluoreszierende Lösung wurde an bas. Aluminiumoxid (Akt.I, Woelm) chromatographiert (Eluierungsmittel: Chloroform mit 5% Äthanol bzw. THF) und aus Äthanol/Methylenchlorid umkristallisiert. Man erhielt dunkelrote Nadeln oder hellrote Kriställchen, deren Zers.P. je nach der Geschwindigkeit des Aufheizens zwischen 290 und 310° lag .

(UT 35) 3.705 mg Substanz, 11.39 mg CO_2, 1.55 mg H_2O
(UT 36) 2.966 mg Substanz, 0.242 ccm N_2 bei 23°/730 Torr
(UT 37) 2.030 mg Substanz, 0.047 mg O_2

$C_{44}H_{30}N_4O$ (630.7)	Ber.	C 83.79	H 4.79	N 8.88	O 2.54
	Gef.	C 83.90	H 4.68	N 9.04	O 2.34

Mol.-Gew.: 642 (osmometr. in Chloroform)
Massenspektrum: Parent-Peak bei m/e 630, intensive Peaks bei m/e 614, 307
IR-Spektrum (KBr): Keine NH-Bande, ν N→O 1230/cm
UV-Spektrum (Chloroform): λ_{max} mμ (log ε) 541 (4.24), Schulter bei 380, 336 (4.64), 273 (4.61); Benzol: 549 (4.21);
(konz. Schwefelsäure): 480 (4.63), 390 (4.15), 299 (4.52), 240 (4.65);
(Eisessig): 487 (4.40), 370 (4.10), 305 (4.67), 256 (4.51)+)
PMR-Spektrum in CF_3CO_2H (Tetramethylsilan als externer Standard): Multiplett bei 2.6 τ

Beim Liegen an der Luft und am Licht, auch in wäßrigem THF und beim Stehenlassen der chloroformischen Lösung entstanden aus 47 Gemische gelber, kristalliner Verbindungen, die jedoch nicht identi-

+) vgl. Spektren des Bromids und Fluoborats

fiziert werden konnten. Nach Chromatographie des Rückstandes der Äthanol/Methylenchlorid-Mutterlauge von 47 wurde ein unreines gelbes Produkt erhalten, dessen IR-Spektrum Ähnlichkeit mit dem von 49 zeigt (νCO 1670/cm)

Fluoborat von 47: 47 wurde in wenig Methylenchlorid gelöst und unter heftigem Rühren 40-proz. HBF_4 bis zur Gelbfärbung zugetropft. Nach dem Verdampfen des Methylenchlorids und Trocknen wurde aus Dioxan/Isopropanol, dann aus Dioxan umkristallisiert. Man erhielt herrlich grüngelb fluoreszierende Blättchen, die beim Waschen mit Äther aber unansehnlicher wurden, Schmp. 285° (Zers.)

(UT 38) 4.111 mg Substanz, 9.82 mg CO_2, 1.57 mg H_2O
(UT 39) 4.165 mg Substanz, 0.268 ccm N_2, 27°/718 Torr

$C_{44}H_{30}N_4O \cdot 2HBF_4$ (806.4) Ber. C 65.53 H 4.00 N 6.95
Gef. C 65.19 H 4.27 N 6.91

IR-Spektrum (KBr): νNH 3400-2500/cm (wie bei Imidazolen)
UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} mμ (log ε) 483 (4.33), 374 (4.09), 307 (4.64), 260 (4.54), 233 (4.51)

Addition von Acetylendicarbonester an 47:
170 mg (0.27 mMol) 47 wurden in 10 ccm Chloroform mit 10 Tropfen Acetylendicarbonsäuredimethylester 4 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei sich die weinrote Lösung gelbbraun färbte. Nach Abziehen des Chloroforms wurde der erhaltene Teer in Methanol aufgenommen und mit Wasser ausgefällt (170 mg Niederschlag). Nach Entfernung von Verunreinigungen durch Auskochen mit Methanol wurde der kristalline Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert: Gelborange Kriställchen vom Schmp. 217-220°

(UT 40) 3.762 mg Substanz, 10.87 mg CO_2, 1.68 mg H_2O
(UT 41) 4.524 mg Substanz, 0.303 ccm N_2 bei 24°/744 Torr

$C_{50}H_{36}N_4O_4$ (756.4) Ber. C 79.35 H 4.80 N 7.40
Gef. C 78.85 H 5.00 N 7.53

IR-Spektrum (KBr) νCO 1740/cm
UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} mμ (log ε) 432 (4.02), 347 (3.96), 261 (4.54);
(konz. Schwefelsäure): 492 (3.86), 320 (4.28), Schulter bei 245 mμ

1-(2.3.6-Triphenyl-1.4-diazafulvenyl-6)-2-benzoyl-4.5-diphenyl-imidazol (49):

350 mg (0.55 mMol) 47 wurden mit überschüssigem Acetylendicarbonester (es handelte sich um ein älteres Präparat) in Chloroform 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, wobei sich die Lösung dunkel färbte. Nach dem Abkühlen ließ man bis zur vollständigen Verdunstung des Chloroforms stehen. Beim Verreiben des Rückstands mit Methanol/Benzol konnten 200 mg (57%) hellgelbe Nadeln vom Schmp. 290° isoliert werden, aus Benzol/Äthanol Schmp. 290-292°

(UT 42) 2.974 mg Substanz, 9.092 mg CO_2, 1.283 mg H_2O
(UT 43) 4.167 mg Substanz, 0.336 ccm N_2 bei 25°/712 Torr

$C_{44}H_{30}N_4O$ (630.7)	Ber.	C 83.79	H 4.79	N 8.84
	Gef.	C 83.43	H 4.83	N 8.65

IR-Spektrum (KBr): νCO 1670/cm
UV-Spektrum (Chloroform): λ_{max} mμ (log ε) 328 (4.62), 251 (4.62), Schulter bei 380 mu
(konz.H_2SO_4): 460 (4.47), 349 (4.38), 300 (4.01) 237 (4.50)
Massenspektrum: Parent-Peak bei m/e 630, Peak bei m/e 105

Reduktionsversuche mit 47:

a) 200 mg (0.32 mMol) 47 wurden in heißem Eisessig gelöst und in die warme Lösung Zinkstaub eingetragen. Nach kurzer Zeit war die Lösung entfärbt. Das Filtrat wurde mit Wasser versetzt und zur vollständigen Ausfällung des Produkts (170 mg) noch ammoniakalisch gemacht. Beim Umkristallisieren aus Eisessig/Wasser blieb ein Produkt (50 mg) vom Schmp. 338-341° ungelöst. Aus dem Filtrat kristallisierte das analysenreine Hauptprodukt, das bei 140° schmolz, bei etwa 200° wieder fest wurde und bei 280° erneut schmolz.

(UT 44) 2.574 mg Substanz, 7.76 mg CO_2, 1.18 mg H_2O
(UT 45) 3.898 mg Substanz, 0.320 ccm N_2 bei 24°/755 Torr

$C_{44}H_{32}N_4$ (616.7)	Ber.	C 85.69	H 5.23	N 9.09
	Gef.	C 85.59	H 5.34	N 9.05

Massenspektrum: Intensivste Peaks bei m/e 616 und 308

b) Vergeblicher Versuch, 47 katalytisch zu hydrieren:
200 mg 47 wurden in 15 ccm Eisessig gelöst und mit Palladium-Tierkohle in der Mikrohydrierapparatur geschüttelt. Als nach 3 Stdn. die gelbe Lösung sich noch nicht verändert hatte, wurde der Versuch abgebrochen. Das Ausgangsmaterial wurde zurückgewonnen.

Auch in THF als Lösungsmittel konnte keine katalytische Hydrierung erreicht werden.

4. 2-Aroylimidazole

4.1. Darstellung

4-(4-Methoxy-phenyl)-2-(4-methoxy-benzoyl)-imidazol (40)

a) 4-Methoxy-phenacylazid: 18.5 g (100 mMol) 4-Methoxyphenacylchlorid wurden in 100 ccm Äthanol heiß gelöst, dann 12 ccm (ca. 200 mMol) Eisessig und 13.0 g (200 mMol) Natriumazid in 20 ccm Wasser zugegeben und bei 65-70° gerührt. Unter Orangefärbung begann sich nach 1 Stde. das Reaktionsprodukt abzuschneiden. Ohne Heizung wurde noch 4 Stdn. weitergerührt, dann im Kühlschrank über Nacht aufbewahrt und zur Vervollständigung der Abschneidung noch mit ca. 40 ccm Wasser versetzt. Nach dem Waschen mit viel Wasser 16.0 g (84%) fast farbloser Nädelchen, Schmp. 62-66°. Zur Analyse wurde 2mal aus Äther/Petroläther (Sdp. 40-60°) umgelöst, Schmp. 68-71°.

(UT 46) 2.792 mg.Substanz, 0.565 ccm N_2 bei 26°/711 Torr

$C_9H_9N_3O_2$ (191.2) Ber. N 21.98 Gef. N 21.61

b) Zersetzung des Azids: 16.0 g (84 mMol) des Azids wurden in 800 ccm Trichlorbenzol gelöst und 45 Min. auf 200-220° erhitzt, bis die Stickstoffentwicklung aufhörte. Die Lösung wurde stark eingeengt und mit Cyclohexan versetzt, wobei sich nach mehrstdg. Stehenlassen 8.3 g (64%) eines ockergelben Pulvers abschieden. Zur Analyse wurde 4mal aus Pyridin/Wasser umkristallisiert, Schmp. 212-215°.

(UT 47) 4.147 mg Substanz, 10.70 mg CO_2, 1.99 mg H_2O
(UT 48) 5.215 mg Substanz, 0.417 ccm N_2 bei 26°/754 Torr

$C_{18}H_{16}N_2O_3$ (308.3) Ber. C 70.11 H 5.23 N 9.10
Gef. C 70.41 H 5.37 N 9.06

Mol.-Gew. 340 (osmometr. in Aceton)
IR-Spektrum (KBr): Keine NH-Assoziation, νNH 3300/cm, νCO 1630/cm

4-(p-Tolyl)-2-(p-toluoyl)-imidazol (39):

a) 4-Methyl-phenacylazid: 64.0 g (0.300 Mol) 4-Methyl-phenacylbromid in 250 ccm Äthanol und 35 ccm (ca. 0.60 Mol) Eisessig wurden bei 0° mit 39.0 g (0.600 Mol) Natriumazid in 60 ccm Wasser versetzt, einen Tag lang gerührt, dann eine Woche im Eisschrank aufbewahrt. Das dann abgeschiedene, farblose Pulver (50.0 g, 95%) wurde mit viel Wasser gewaschen, Schmp. 58-60°.

(UT 49) 2.038 mg Substanz, 0.450 ccm N_2 bei 28°/719 Torr

$C_9H_9N_3O$ (175.2) Ber. N 23.99 Gef. N 23.69

b) Zersetzung des Azids: 13.0 g (74 mMol) des Azids wurden in 900 ccm Trichlorbenzol bei 210-220° innerhalb von 2 Stdn. zersetzt. Nach dem Einengen und Auswaschen mit Petroläther (Sdp. 40-60°) 6.3 g (62%) ockerfarbenes Pulver, Schmp. 202-205°. Zur Analyse löste man 1mal aus Äthanol/Wasser und 1mal aus Pyridin/Wasser um. Schmp. 203.5-205.5°.

(UT 50) 4.481 mg Substanz, 12.83 mg CO_2, 2.31 mg H_2O
(UT 51) 5.215 mg Substanz, 0.417 ccm N_2 bei 26°/754 Torr

$C_{18}H_{16}N_2$ (276.3) Ber. C 78.24 H 5.84 N 10.14
Gef. C 78.14 H 5.77 N 10.37

Mol.-Gew.: 276 (osmometr. in Dioxan)
IR-Spektrum (KBr): Keine NH-Assoziation, νNH 3240/cm, νCO 1625/cm

Das 2.4-Dinitrophenylhydrazon vom Schmp. 277-281° kristallisiert erst nach einem Tag aus.

4-Phenyl-2-benzoyl-imidazol (38): Mol.-Gew.: 247 (osmometr. in Dioxan), Theorie 248.3
IR-Spektrum (KBr): Keine NH-Assoziation, νNH 3230/cm, νCO 1630/cm

4.2. Aryl-(4-aryl-imidazolyl-2)-carbinole (57-59)

Die Hydrierung von 57-59 erfolgte in Eisessig mit Palladium-Tierkohle (Degussa). Während der Hydrierung tritt vollständige Lösung ein. Nebenprodukte können aus der Eisessiglösung durch fraktionierte Fällung entfernt werden.

Acetat des Phenyl-(4-phenyl-imidazolyl-2)-carbinols (57):
2.48 g (10.0 mMol) 38 wurden in 120 ccm Eisessig suspendiert und mit 1.0 g Katalysator in der Schüttelbirne hydriert, wobei die Substanz in Lösung ging. Nach Beendigung der Wasserstoff-Aufnahme (nach 45 Min.) wurde vom Katalysator abfiltriert, die braune Lösung eingeengt und im Exsikkator über KOH der Kristallisation überlassen: 1.57 (57%) vom Schmp. 110-112°. Durch Zugabe vom Äther zur Mutterlauge wurde noch etwas weniger reines Produkt erhalten. Zur Analyse wurde 1mal aus wenig Nitromethan umgelöst, Schmp. 112-115°.

(UT 52) 3.336 mg Substanz, 8.530 mg CO_2, 1.820 mg H_2O
(UT 53) 3.089 mg Substanz, 0.269 ccm N_2, 28°/724 Torr

$C_{16}H_{14}N_2O \cdot C_2H_4O_2$ (310.3)	Ber.	C 69.67	H 5.84	N 9.03
	Gef.	C 69.78	H 6.10	N 9.40

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} mμ (log ε) 264 (4.18)
(konz. Schwefelsäure): 592 (3.12), 396 (2.39), 261 (4.31)

Tolyl-(4-tolyl-imidazolyl-2)-carbinol (58):
2.76 g (10.0 mMol) 39 wurden in 50 ccm Eisessig (dest.) suspendiert und mit 0.5 g Katalysator hydriert, H_2-Aufnahme: 227 ccm. Nach Einengen der Lösung wurde im Exsikkator über KOH auskristallisieren gelassen. Man erhielt 1.80 g (65%) vom Zersetzungspunkt 170°. Zur Reinigung wurde mit Essigsäure/Ammoniak umgefällt, zur Analyse 2mal aus Acetonitril, Schmp. 182-184°.

(UT 54) 4.220 mg Substanz, 11.99 mg CO_2, 2.52 mg H_2O
(UT 55) 4.321 mg Substanz, 0.376 ccm N_2 bei 25°/747 Torr

$C_{18}H_{18}N_2O$ (278.3) Ber. C 77.68 H 6.52 N 10.07
Gef. C 77.54 H 6.68 N 9.80

IR-Spektrum (KBr): νNH 3200-2600/cm
UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} mμ (log ε) 265 (4.27)
(konz. Schwefelsäure): 638 (4.52), 412 (3.87), 253 (4.03)

(4-Methoxy-phenyl)-[4-(4-methoxy-phenyl)-imidazolyl-(2)]-carbinol (59):
7.70 g (25.0 mMol) 40 wurden in 150 ccm Eisessig suspendiert und mit 2.0 g Katalysator hydriert. Nach dem Abfiltern vom Katalysator wurden mitentstandene teerige Nebenprodukte durch fraktionierte Fällung mit Wasser entfernt. Nach vorsichtiger Neutralisation der klaren essigsauren Lösung mit Ammoniak wurde das dabei flokkig ausfallende Produkt (5.5 g, 71%) vom Zers.P. 136-141° zur Analyse 3mal aus Acetonitril umkristallisiert, Schmp. 170-172°.

(UT 56) 4.202 mg Substanz, 10.70 mg CO_2, 2.22 mg H_2O
(UT 57) 5.142 mg Substanz, 0.427 ccm N_2 bei 32°/749 Torr

$C_{18}H_{18}N_2$ (310.3) Ber. C 69.67 H 5.84 N 9.03
Gef. C 69.49 H 5.91 N 9.16

IR-Spektrum (KBr): νNH 3200-2600/cm
UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} mμ 267 (4.21)
(konz. Schwefelsäure): 565 (4.06), 375 (3.50), 264 (4.20)

Vergeblicher Versuch zur Darstellung des Äthers 61:
620 mg (2.00 mMol) 38 wurden portionsweise in insgesamt 20 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und die blaue Lösung bei -80° in absol. Methanol getropft, wobei sie sich augenblicklich entfärbte. Während des Zulaufs wurde die Reaktionslösung sehr viskos, so daß die Kühlung vermindert werden mußte. Nach der Umsetzung wurde die Reaktionslösung vorsichtig auf Eis gegeben, wobei ein weißes, flockiges Produkt ausfiel; Zugabe von Ammoniak ergab keinen weiteren Niederschlag. Das Produkt (570 mg) vom Zers.P. von ca.280° verfärbte sich beim Trocknen oberflächlich und konnte nicht um-

kristallisiert werden.
Ein entsprechender Versuch mit dem Carbinol 59 ergab den gleichen Befund.

4.3. Kondensation mit 2-Aroyl-imidazolen

6-(4-Dimethylamino-phenyl)-2.6-bis-(4-methoxy-phenyl)-1.4-diazafulven (63):

1.54 g (5.00 mMol) 40 wurden in 40 ccm Phosphoroxychlorid suspendiert und unter Stickstoff auf 70° erwärmt. Dann wurden 1.25 ccm (ca. 10 mMol) Dimethylanilin zugegeben und 2 Stdn. bei 70° gerührt. Nach dem Zersetzen mit viel Eiswasser wurde die filtrierte, weinrote Lösung unter guter Kühlung mit halbkonz. Ammoniak neutralisiert. Es entstand ein violetter Niederschlag, dessen Konsistenz zwischen fest und harzig schwankte und der immer etwas Dimethylanilin enthielt. Beim Trocknen über P_2O_5 verfestigte sich auch der teerige Anteil. Hierauf wurde in Methylenchlorid an basischem Aluminiumoxid (Woelm, Aktivitätsstufe III-IV) chromatographiert und mit Chloroform/THF (15:1 Vol.-Tle.) eluiert. Nicht umgesetztes 40 blieb im Kopf der Säule hängen. Nach einem blauvioletten Vorlauf, der noch etwas Dimethylanilin enthielt, folgte eine weinrote Lösung mit dem gesuchten 63. Nach dem Eindampfen i. Vak. wurde der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und mit Cyclohexan und Ligroin versetzt. In einer Ausbeute von 1-5% wurden grünschillernde Blättchen vom Schmp. 171-173° erhalten. Beim Umlösen kamen aus demselben Lösungsmittelgemisch fast schwarze Nädelchen vom Schmp. 172.5-173.5°.

(UT 58) 4.016 mg Substanz, 11.15 mg CO_2, 2.14 mg H_2O
(UT 59) 3.617 mg Substanz, 0.340 ccm N_2 bei 25°/716 Torr

$C_{26}H_{25}N_3O_2$ (411.5) Ber. C 75.89 H 6.12 N 10.21
Gef. C 75.77 H 5.96 N 10.14

UV-Spektrum (Chloroform): λ_{max} mμ (log ε) 533 (4.54), 418 (4.22), 281 (4.28)
(konz. Schwefelsäure): 587 (4.44), 446 (4.29), 354 (3.99), 261 (4.21)

Phenyl-(4-dimethylamino-phenyl)-(4-methoxy-phenyl)-[4-(4-methoxy-phenyl)-imidazolyl-(2)]-methan (64):
125 mg (0.30 mMol) 63 in 10 ccm Benzol wurden mit o.5 mMol Phenyllithium in ätherischer Lösung versetzt. Die Reaktionsmischung entfärbte sich nicht vollständig. Nach 1 stdg. Rühren wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Eiswasser versetzt. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser Schmp. 158-161°.

(UT 60) 1.180 mg Substanz, 3.38 mg CO_2, 0.68 mg H_2O

$C_{32}H_{32}N_3O_2$ (489.6) Ber. C 78.49 H 6.38
Gef. C 78.17 H 6.45

IR-Spektrum (KBr): vNH 3350, 3000-2800/cm
UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} mμ (log ε) 268 (4.68)

Kondensation von 38 mit Anisol:
2.48 g (10.0 mMol) 38 und 3.1 ccm Anisol (30 mMol) wurden in 40 ccm Phosphoroxychlorid 2 Stdn. bei 90-100° gerührt. Man erhielt eine intensiv weinrote Lösung, aus der sich nach einem Tag ein Teer ausschied. Nach Trocknung wurde dieser in Chlorform aufgenommen und wie beschrieben chromatographiert. Es wurde ein blauviolettes Pulver erhalten, Schmp. 175-185° (Zers.)
UV-Spektrum (Chloroform): λ_{max} mμ (log ε) 576 (3.92), 407 (3.60), 260 (4.23)

Kondensation von 38 mit Dimethylanilin:
Bei sonst gleicher Durchführung und Aufarbeitung wie bei 63 wurde die Kondensation in 3.5 Stdn. bei 53° durchgeführt.

(UT 61) 4.174 mg Substanz, 12.15 mg CO_2, 2.46 mg H_2O
(UT 62) 5.029 mg Substanz, 0.524 ccm N_2 bei 26°/747 Torr

$C_{24}H_{21}N_3$ (351.5) Ber. C 82.02 H 6.02 N 11.96
Gef. C 79.44 H 6.59 N 11.69
(vgl. Carbinol 67)

UV-Spektrum (Chloroform): λ_{max} mμ (log ε) 535 (3.78), (Schulter bei 360 mu), 268 (4.37)

4.4. Diaryl-(4-aryl-imidazolyl-2)-carbinole (66-70):
Allgemeine Arbeitsvorschrift: Je 10 mMol des Aryl-imidazolyl-(2)-ketons in absol. THF wurden unter Stickstoff innerhalb von 5 Min. mit 21 mMol einer äther. Lösung des entsprechenden Aryllithiums versetzt, wobei mit Leitungswasser gekühlt wurde. Der Gehalt der Aryllithium-Lösung wurde vorher acidimetrisch bestimmt. Nach 20 Stdn. bei 20° wurde mit der berechneten Menge von Ammoniumchlorid in Wasser zerlegt, zur Trockne verdampft, mit Wasser gewaschen und aus Äthanol/Wasser umkristallisiert. Nur mit Phenyllithium verlief die Reaktion glatt, in den anderen Fällen sanken die Ausbeuten stark ab.

Diphenyl-[4-phenyl-imidazolyl-(2)]-carbinol (66):
Nach dem Zusatz der äther. Phenyllithium-Lösung zur Lösung von 38 entstand eine klare beigefarbene Lösung, aus der sich nach 1 Stde. ein farbloser Niederschlag ausschied. Nach der Aufarbeitung wurde das pulverige Produkt aus Äthanol/Wasser umkristallisiert: 2.50 g (77%) nahezu farblose Nädelchen vom Schmp. 175-177°. Zur Analyse wurde noch 2mal aus Äthanol/Wasser umkristallisiert, Schmp. 185-187°.

(UT 63) 4.091 mg Substanz, 12.18 mg CO_2, 2.12 mg H_2O
(UT 64) 6.052 mg Substanz, 0.450 ccm N_2 bei 24°/756 Torr

$C_{22}H_{18}N_2O$ (326.4)	Ber.	C 80.95	H 5.66	N 8.58
	Gef.	C 81.25	H 5.80	N 8.50

IR-Spektrum (KBr): NH-Assoziation wie bei allen Carbinolen dieses Typs, aber in geringerem Ausmaß als bei den Monoarylverbindungen 57-59.
UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} mμ (log ε) 265 (4.30)
(konz. Schwefelsäure): 585 (4.54), 470 (4.40), 364 (384), 248 (4.21)

2-Benzhydryl-4-phenyl-imidazol:
Bei einem Ansatz wie zur Darstellung von 66 wurde mit einer nicht filtrierten und nicht austitrierten Phenyllithiumlösung gearbeitet. Beim fraktionierten Umkristallisieren des Rohproduktes aus Äthanol/Wasser wurde zunächst Ausgangsmaterial, dann ein teeriges

Produkt erhalten, das nach Umkristallisieren aus Acetonitril den Schmp. von 224-229° zeigte (1.0 g (32%)). Zur Analyse 3mal aus Äthanol/Wasser, farblose Nadeln Schmp. 225-228°.

(UT 65) 3.080 mg Substanz, 9.618 mg CO_2, 1.620 mg H_2O
(UT 66) 2.600 mg Substanz, 0.217 ccm N_2 bei 25°/720 Torr

$C_{22}H_{18}N_2$ (310.4)	Ber.	C 85.13	H 5.87	N 9.03
	Gef.	C 85.22	H 5.88	N 9.05

In konz. Schwefelsäure zeigt das Produkt kaum eine Verfärbung.

(4-Dimethylamino-phenyl)-(4-methoxy-phenyl)-[(4-methoxy-phenyl)-imidazolyl-(2)]-carbinol (68):
Beim Zulaufenlassen der ätherischen 4-Lithium-dimethylanilin-Lösung zur THF-Lösung von 40 erwärmte sich die Lösung beträchtlich; beim Eindampfen verfärbte sie sich nach Violett. Nach der Aufarbeitung wurde das dunkle Harz einige Tage über P_2O_5 getrocknet und dann aus Äthanol/Wasser oder Isopropylalkohol/Wasser umkristallisiert, wobei sich die Lösungen stets violett färbten: 0.95 g (22%) verfilzter, leicht graublauer Nädelchen vom Schmp. 169-171° (Violettfärbung und Zers.). Nochmals aus Isopropylalkohol/Wasser umgelöst, lag der Zers.P. bei 169-171° (vgl. Schmp. von 63: 172°).

(UT 67) 3.431 mg Substanz, 9.127 mg CO_2, 1.940 mg H_2O
(UT 68) 6.473 mg Substanz, 0.559 ccm N_2 bei 26°/747 Torr

$C_{26}H_{27}N_3O_3$ (429.5)	Ber.	C 72.71	H 6.34	N 9.79
	Gef.	C 72.59	H 6.33	N 9.69

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} mμ (log ε) 265 (4.61)
(konz. Schwefelsäure): 590 (4.43), 448 (4.29), 352 (3.99), 259 (4.21)
(konz. Schwefelsäure + Wasser, ca. $2nH_2SO_4$): 518 (4.21), 265 (4.35)

In einem Versuch, bei dem zu einer Lösung von 40 zunächst 10 mMol Methylmagnesiumjodid und dann 10 mMol 4-Lithium-dimethylanilin zugesetzt worden waren, trat beim Trocknen des Rohprodukts i.Vak. bei 100° eine intensive Grünfärbung auf. Nach Chromatographie (wie bei der Gewinnung von 63 beschrieben) wurde beim Umkristallisieren des Rohprodukts aus Methylenchlorid/Cyclohexan/Petroläther

(Sdp. 40-80°) als zweite Fraktion eine geringe Menge 63 erhalten (Schmp., Vergleich der IR-Spektren).

Phenyl-(4-dimethylamino-phenyl)-[4-phenyl-imidazolyl-(2)]-carbinol (67):

Die Umsetzung von 4-Lithium-dimethylanilin mit 38 lief unter denselben Erscheinungen wie bei 68. Nach dem Trocknen des Harzes über P_2O_5 wurde aus Isopropylalkohol/Wasser umkristallisiert: 0.740 g (20%) graue Nädelchen vom Schmp. 151-154° (Violettfärbung und Zers.). Nach 2maligem Umlösen Zers.P. 166-168°.

(UT 69) 3.698 mg Substanz, 10.532 mg CO_2, 2.070 mg H_2O
(UT 70) 5.519 mg Substanz, 0.545 ccm N_2 bei 24°/756 Torr

$C_{24}H_{23}N_3O$ (369.4) Ber. C 78.02 H 6.28 N 11.38
Gef. C 77.72 H 6.26 N 11.29

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} mμ (log ε) 257 (4.38)
(konz. Schwefelsäure): 610 (4.50), 442 (4.33), 371 (3.96), 251 (4.12)
(konz. Schwefelsäure + Wasser, ca. 2n-H_2SO_4): 472 (3.68), 254 (4.31)

Zur Darstellung der Carbinole 69 und 70:

Setzte man 4-Methoxy-phenyl-magnesiumbromid mit 38 um, so erhielt man zum größten Teil Ausgangsmaterial zurück. Auch mit 4-Lithium-anisol erhielt man nur geringe Mengen des Carbinols, die zudem stark verunreinigt waren. Die Darstellung des 4-Lithium-anisols gelang meist nicht, der Gehalt der Lösungen war sehr gering.

Die Umsetzung von 40 mit Phenyllithium war genauso wenig zufriedenstellend. Auch hier wurde nur sehr wenig, verunreinigtes Carbinol erhalten.

In beiden Fällen wurde durch mehrfache fraktionierte Fällung der Eisessiglösung mit Wasser versucht, die Produkte zu reinigen.

UV-Spektrum von 69 (Äthanol): λ_{max} mμ (log ε) 267 (4.24), Schulter bei 230 mu
(konz. Schwefelsäure): 562 (4.53), 480 (4.35), 345 (3.60), 253 (4.16)
UV-Spektrum von 70 (Äthanol): 267 (4.33), 226 (4.25)
(konz. Schwefelsäure): 557 (4.45), 488 (4.46), 358 (3.82), 257 (4.27)

1.1-Diphenyl-1-[4-phenyl-imidazolyl-(2)]-dimethyläther (74):
0.325 g (1.00 mMol) 66 wurden in etwa 10 Portionen in jeweils 1 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und die tiefgefärbte Lösung in stark gekühltes Methanol eingetropft, wobei sofortige Entfärbung zu beobachten war. Die insgesamt 50 ccm der blaßgelben Lösung wurden vorsichtig mit 200 ccm Wasser verdünnt und unter guter Kühlung mit halbkonz. Ammoniak neutralisiert. Es schieden sich 0.320 g einer flockigen Substanz ab. Nach dem Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser wurden 0.210 g (62%) farbloser Kristalle vom Schmp. 133-136° erhalten; nach Umlösen Schmp. 134-137°.

(UT 71) 3.247 mg Substanz, 9.650 mg CO_2, 1.760 mg H_2O
(UT 72) 3.011 mg Substanz, 0.234 ccm N_2 bei 24°/719 Torr

$C_{23}H_{20}N_2O$ (340.4)	Ber.	C 81.15	H 5.92	N 8.23
	Gef.	C 81.10	H 6.06	N 8.45

IR-Spektrum (KBr): νNH 3350, 3100-2800/cm
Die UV-Spektren des Äthers 74 in Äthanol und in konz. Schwefelsäure sind mit denen des Carbinols 66 in diesen Lösungsmitteln identisch.

Vergebliche Versuche zur Dehydratisierung der Carbinole:
50 mg 68 wurden für 2 Stdn. i.Vak. bei 130° erhitzt. Danach war die Substanz vollkommen verfärbt, zeigte aber in Chloroform nicht die Lösungsfarbe von 63.

0.98 g (3.00 mMol) 66 wurden mit 0.653 (3.15 mMol) Dicyclohexylcarbodiimid in 17 ccm absol. Benzol 16 Stdn. bei 110° im Bombenrohr erhitzt. Aus der schwach gelben Lösung wurden 79% des Carbinols zurückgewonnen (Schmp., Misch-Schmp.).
Auch bei tagelangem Kochen in THF wurden 70-80% des Ausgangsmaterials zurückerhalten.

III. Versuche mit Imidazol-Sulfonsäurechloriden

NN'-Dichlor-4.5-diphenyl-4.5-dihydroxyimidazolon-2 (78):
In die Suspension von 5.04 g (20.0 mMol) 75 in 100 ccm 75-proz. Essigsäure wurde unter Eiswasserkühlung und Abdunklung ein gleichmäßiger Chlorstrom eingeleitet. Nach 30 Min. trat ein voluminöser, gelber Niederschlag auf, so daß mit Eisessig/Wasser verdünnt werden mußte. Sobald der Niederschlag wieder gelöst war, wurde die Lösung auf Eis gegeben, wobei das Produkt ausfiel. Nach Trocknen und Waschen mit wenig Benzol wurden 3.80 g (56%) vom Schmp. 125-130° (Zers.) erhalten; aus Dioxan/Benzol/Petroläther Schmp. 138-139° (Zers.). Zur Analyse 1mal aus Acetonitril/Benzol/Petroläther: Schmp. 141° (Zers.).

(UT 73) 3.556 mg Substanz, 6.952 mg CO_2, 1.150 mg H_2O
(UT 74) 3.567 mg Substanz, 0.268 ccm N_2 bei 24°/728 Torr
(UT 75) 9.366 mg Substanz, 7.670 mg AgCl

$C_{15}H_{12}Cl_2N_2O_3$ (339.2)	Ber.	C 53.11	H 3.57	N 8.26	Cl 20.91
	Gef.	C 53.35	H 3.62	N 8.27	Cl 20.24

IR-Spektrum (KBr): νCO 1740/cm

N.N'-Dibenzoylharnstoff (79):
3.2 g (9.4 mMol) 78 wurden mit 1.5 ccm Triäthylamin 6 Stdn. in THF gekocht. Der gebildete Niederschlag wurde abgetrennt und mit THF ausgekocht, wobei Triäthylammonium-chlorid als Rückstand blieb. Nach Eindampfen der Lösung und Umkristallisieren aus Acetonitril wurden 1.9 g (74%)vom Schmp. 200-207° erhalten.
IR-Spektrum (KBr): νCO 1760/cm und 1680/cm
Nach einem Vergleich der IR-Spektren war das Produkt identisch mit authent. Material.
Aus der Acetonitril-Mutterlauge konnten noch 0.40 g Benzil isoliert werden, Schmp. 87-90° (Misch-Schmp., IR-Spektren).

N-Acetyl- diphenyl-acetylen-diurein (80):
Erhitzte man 78 in siedendem Xylol, so trat Chlorgeruch auf, und nach etwa 30 Min. schied sich in 50-60-proz. Ausbeute das Produkt aus. Schmp. 330-340°; nur in Eisessig löslich. Zur Analyse 2mal

aus Eisessig/Wasser umgefällt, Schmp. 355-356°.

(UT 76) 3.643 mg Substanz, 8.590 mg CO_2, 1.560 mg H_2O
(UT 77) 3.503 mg Substanz, 0.538 ccm N_2 bei 25°/710 Torr

$C_{18}H_{16}N_4O_3$ (336.3) Ber. C 64.28 H 4.80 N 16.47
Gef. C 64.35 H 4.79 N 16.43

IR-Spektrum (KBr): νCo 1700/cm
Aus der Xylollösung ließ sich Benzil isolieren.

Imidazol-2-sulfonsäurechlorid (77,R=H):
In die Lösung von 6.40 g (64.0 mMol) 76[46], im Gemisch von 40 ccm HCl/20 ccm Eisessig/30 ccm Wasser, wurde bei Eiswasserkühlung und Abdunklung Chlor eingeleitet. Nach etwa 1 Stde. begann die Ausscheidung des Produkts, die durch Zusatz von Eiswasser vervollständigt wurde; 6.60 g (62%) analysenreines Produkt vom Schmp. 176-177° (Zers.). Lit.[47]-Schmp. 183°.

(UT 78) 3.015 mg Substanz, 0.462 ccm N_2 bei 25°/728 Torr

$C_3H_3ClO_2S$ (166.6) Ber. N 16.82 Gef. N 16.81

UV-Spektrum (Dioxan): λ_{max} mμ (log ε) 264 (3.83)
Ältere Präparate kristallisiert man zweckmäßigerweise aus Acetonitril um.

Umsetzung von 77(R=H) mit Triäthylamin:
835 mg (5.00 mMol) Substanz wurden in 30 ccm Acetonitril gelöst, dann 1.7 ccm Triäthylamin (13 mMol) eingetropft. Dabei trat bei leichter Erwärmung schwache Gelbfärbung auf. (In THF als Lösungsmittel fällt Triäthylammonium-chlorid aus). Nach eintägigem Rühren wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit Aceton extrahiert, wobei 710 mg (ca.100%) zurückblieben, die aber nicht aus reinem Triäthylammonium-chlorid bestanden. Aus der acetonischen Lösung fiel ein wasserlöslicher, heller Teer an, aus dem bei längerem Stehen sich einige Kristalle ausschieden, die aus Isopropanol umkristallisiert wurden, Schmp. 290-300°(Zers.); Lit.[48]-Schmp. der Imidazol-2-Sulfosäure: 303° (Zers. ab 285°)
Bei Zugabe von Anilin zu dem Sirup konnten 50 mg des Imidazol-2-Sulfanilids isoliert werden.

Imidazol-2-sulfanilid:
Zur Lösung von 1.67 g (10.0 mMol) 77(R=H) in THF wurden 1.4 ccm Triäthylamin (10.0 mMol) zugetropft. Hiernach wurde Äther zugegeben, um das Hydrochlorid vollständig abzuschneiden. Nach Filtration unter trockenem N_2 wurden 0.95 ccm (10.0 mMol) Anilin zugegeben und über Nacht gerührt, wobei sich Kristalle ausschieden; 180 mg vom Schmp. 232-235° (Zers.). Zur Analyse 1mal aus Acetonitril, Schmp. 232-235°.

(UT 79) 4.143 mg Substanz, 7.35 mg CO_2, 1.49 mg H_2O
(UT 80) 3.080 mg Substanz, 0.533 ccm N_2 bei 25°/728 Torr
(UT 81) 1.455 mg Substanz, 0.66 ccm $^n/_{50}$ J_2

$C_9H_9N_3O_2S$ (223.2)	Ber.	C 48.85	H 4.07	N 18.84	S 14.38
	Gef.	C 48.41	H 4.03	N 18.99	S 14.54

C. Reaktion von Acetylenen mit Stickstoffwasserstoffsäure

I. Isoxazole aus Ketoacetylenen

Die Acetylenketone wurden mit einer Chloroformlösung von HN_3 (doppelter bis 5facher molarer Überschuß) übergossen, und die klare Lösung wurde im lose verschlossenen Kolben oder in der Druckbirne einige Stdn. bis zu mehreren Tagen aufbewahrt, von etwa ausgeschiedenen Kristallen abfiltriert und das Filtrat i.Vak. eingedampft. Rückstand und Kristalle wurden aus geeigneten Solventien umkristallisiert. Die Ausbeute an Isoxazolen lag zwischen 50 und 80%.

3.5-Diphenyl-isoxazol (84, Ar=R=C_6H_5):
1.59 g (7.50 mMol) Phenyl-benzoyl-acetylen und 5.0 ccm chloroform. HN_3-Lösung (ca.12 mMol) wurden 2 Tage stehengelassen. Ohne Isolierung der ausgeschiedenen schillernden Blättchen wurden unter Aufarbeitung der Mutterlauge insgesamt 1.16 g (67%) eines Rohprodukts erhalten, das aus Äthanol/Wasser bzw. Acetonitril umkristallisiert wurde. Schmp. 141-143° (Lit.[49] 141°).

(UT 82) 4.057 mg Substanz, 12.15 mg CO_2, 1.87 mg H_2O
(UT 83) 4.056 mg Substanz, 0.243 ccm N_2 bei 22°/725 Torr

$C_{15}H_{11}NO$ (221.2.) Ber. C 81.45 H 5.16 N 6.35
Gef. C 81.73 H 5.02 N 6.61

Mol.-Gew.: 222 (osmometr. in Chloroform)
UV-Spektrum (in Chlf.): λ_{max} mμ(log ε) 268 (4.33), 247 (4.29)
in Übereinstimmung mit [35].

5-Phenyl-3(p-methoxy-phenyl)-isoxazol (84,Ar=C_6H_5,(p)CH_3O-C_6H_4-=R):
2.36 g (10.0 mMol) (p-Methoxy-phenyl)-benzoyl-acetylen wurden mit 10 ccm chloroform. HN_3-Lösung (23 mMol) 5 Tage stehengelassen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieben etwas klebrige Kristalle, die mit wenig Methanol gewaschen wurden: 1.65 g (66%) vom Schmp. 105-109°. Aus Methanol große schilldernde Blättchen vom Schmp. 115-117° (Lit.[36] 120°).

$C_{16}H_{13}NO_2$ (251.3) Gef. Mol.Gew. 248 (osmometr. in Chlf.)

Nach dem IR-Spektrum war das Produkt identisch mit einem nach [36] aus (p-Methoxy-phenyl)-benzoyl-acetylen und Hydroxylamin-hydrochlorid dargestellten Präparat.
UV-Spektrum (Chloroform): λ_{max} mμ (log ε) 268 (4.47)

3-Phenyl-5-(p-methoxy-phenyl)-isoxazol (84,Ar=(p)CH_3O-C_6H_4-,R=C_6H_5):
0.97 g (4.1 mMol) Phenyl-(p-methoxy-benzoyl)-acetylen wurden mit 4.0 ccm chloroform. HN_3-Lösung (10 mMol) 4 Tage stehengelassen und hierauf stark abgekühlt, wobei sich 300 mg eines kristallinen Pulvers (Schmp. 120-122°) ausschieden. Nach dem Eindunsten der Mutterlauge wurde auf Ton abgepreßt und mit Methanol verrieben: 220 mg vom Schmp. 116-120°, Gesamtausb. 52%. Ein gleicher Ansatz lieferte nach 7 Tagen 0.94 g (ca.90%) noch nicht ganz reinen Materials. Aus Acetonitril Schmp. 125-128° (Lit.[36] 128-129°).

(UT 84) 3.633 mg Substanz, 10.220 mg CO_2, 1.760 mg H_2O
(UT 85) 4.527 mg Substanz, 0.231 ccm N_2 bei 25°/716 Torr

$C_{16}H_{13}NO_2$ (251.3) Ber. C 76.48 H 5.22 N 5.58
Gef. C 76.77 H 5.42 N 5.50

Mol.-Gew. 258 (osmometr. in Benzol)
UV-Spektrum (in Chlf.): λ_{max} mμ (log ε) 285 (4.36), 246 (4.20)

3-Phenyl-5-(p-nitro-phenyl)-isoxazol (84, Ar=(p)NO_2-C_6H_4, R=C_6H_5):

Phenyl-(p-nitro-benzoyl)-acetylen (83, Ar=(p)$NO_2C_6H_4$, R=C_6H_5): 8.77 g (86.0 mMol) Phenylacetylen in 250 ccm absol Äther wurden mit 3.35 g (86 mMol) Natriumamid zum Acetylid umgesetzt (3 Stdn. unter Rückfluß kochen); dann wurden 16.0 g (86 mMol) p-Nitrobenzoylchlorid in 250 ccm absol. Äther zufließen gelassen. Nach 1-stdg. Kochen wurde mit Wasser gründlich gewaschen, der Äther verdampft und der Rückstand aus Äthanol/Wasser umkristallisiert: 6.5 g (30%) blaßgelbe Blättchen vom Schmp. 153-156°. Zur Analyse wurde 2mal aus Acetonitril umgelöst: Schmp. 159-160°.

(UT 86) 3.603 mg Substanz, 9.510 mg CO_2, 3.70 mg H_2O
(UT 87) 5.73 mg Substanz, 0.160 ccm N_2 bei 24°/718 Torr

$C_{15}H_9NO_3$ (251.2)	Ber.	C 71.70	H 3.61	N 5.58
	Gef.	C 72.03	H 3.370	N 5.73

IR (KBr): vC≡C 2230/cm, vCO 1720/cm.

3-Phenyl-5-(p-nitro-phenyl)-isoxazol:

0.50 g (2.0 mMol) Phenyl-(p-nitro-benzoyl)-acetylen wurden mit 20 ccm chloroform. HN_3-Lösung (37 mMol) übergossen und die Lösung 6 Tage in der Druckbirne stehengelassen. Nach dieser Zeit waren 250 mg derbe Blättchen vom Schmp. 213-217° auskristallisiert. Aus der Mutterlauge isolierte man noch 80 mg eines unreinen Produkts (Gesamtausb. 62%). Zur Analyse wurde 2mal aus Benzol umgelöst: Schmp. 222-224°.

(UT 88) 4.149 mg Substanz, 10.29 mg CO_2, 1.45 mg H_2O
(UT 89) 4.486 mg Substanz, 0.425 ccm N_2 bei 24°/723 Torr

$C_{15}H_{10}N_2O_3$ (266.3)	Ber.	C 67.73	H 3.79	N 10.52
	Gef.	C 67.68	H 3.91	N 10.25

Mol.-Gew. 266 (osmometr. in Chlf.)

5-Phenyl-3-benzoyl-isoxazol (84, Ar=C_6H_5, R=CO-C_6H_5):

1.17 g (5.00 mMol) Dibenzoyl-acetylen wurden in der Druckbirne mit 10 ccm chloroform. HN_3-Lösung (23 mMol) versetzt, wobei nach 15 Min. Gasentwicklung zu beobachten war. Die Lösung blieb über

Nacht im Kühlschrank stehen, wurde dann filtriert, eingedampft und der Rückstand aus Äthanol/Wasser umkristallisiert: 0.900 g blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 77-80°. Aus der Mutterlauge erhielt man noch 50 mg (Gesamtausb. 76%). Zur Analyse wurde nochmals aus Eisessig/Wasser umkristallisiert: Schmp. 80-82°. (Lit.[50]: 89°).

(UT 90) 3.580 mg Substanz, 10.11 mg CO_2, 1.56 mg H_2O
(UT 91) 3.033 mg Substanz, 0.155 ccm N_2 bei 23°/726 Torr

$C_{16}H_{11}NO_2$ (249.3)	Ber.	C 77.17	H 4.45	N 5.63
	Gef.	C 77.07	H 4.88	N 5.63

Mol.-Gew. 246 (osmometr. in Chlf.)
IR (KBr): νCO 1670/cm, starke Bande bei 900/cm (nach [51] charakteristisch für C-Benzoyl-N-Heterocyclen).

Umsetzung von (p-Methoxy-benzoyl)-acetylen mit Stickstoffwasserstoffsäure:

1.60 g (10.0 mMol) wurden mit 20 ccm chloroform. HN_3 (37 mMol) übergossen und die Lösung 1 Tag in der Druckbirne stehengelassen; dann wurde filtriert, i.Vak. eingedampft und der Rückstand aus Äthanol umkristallisiert. Es schieden sich 0.65 g (32%) 2-(p-Methoxy-benzoyl)-vinylazid (86) in feinen Nädelchen vom Schmp. 95° (Zers.) aus. Zur Analyse wurde noch 2mal aus Acetonitril umkristallisiert (Schmp. 101-103° (Zers.)).

(UT 92) 3.908 mg Substanz, 8.49 mg CO_2, 1.70 mg H_2O
(UT 93) 2.256 mg Substanz, 0.421 ccm N_2 bei 22°/727 Torr

$C_{10}H_9N_3O_2$ (203.2)	Ber.	C 59.15	H 4.47	N 20.70
	Gef.	C 59.29	H 4.87	N 20.65

Mol.-Gew. 204 (osmometr. in Chlf.)
IR-Spektrum (KBr): νCo 1660, Azidbande bei 2140/cm
UV-Spektrum (Chloroform): λ_{max} mμ (log ε) 285 (4.29)
PMR-Spektrum in $CDCl_3$ (Tetramethylsilan als interner Standard: Außer den charakteristischen Dubletts für die trans-ständigen H-Atome (relative Fläche 2) zeigt das Spektrum ein Singulett bei 6.1 und zwei Dubletts mit den Schwerpunkten 2.08 und 3.06 τ (J=9 Hz) im Flächenverhältnis 3:4 (Protonen der Methoxy-Gruppe und des Arylrests); vgl. Abb.9, Seite 31.

Versetzte man die alkoholische Mutterlauge mit Wasser, so schied sich eine farblose Substanz aus, die aus Äthanol/Wasser umkristallisiert wurde: 0.78 g (45%) blättriger Kristalle, die nach weiterem Umlösen aus Äthanol/Wasser bei 58-60° schmolzen. Für 5-(p-Methoxy-phenyl)-isoxazol (85) Lit.[52] Schmp.: 63°.

(UT 94) 3.306 mg Substanz, 8.330 mg CO_2, 1.570 mg H_2O
(UT 95) 3.435 mg Substanz, 0.258 ccm N_2 bei 25°/727 Torr

$C_{10}H_9NO_2$ (175.2)	Ber.	C 68.63	H 5.17	N 8.00
	Gef.	C 68.76	H 5.31	N 8.22

Mol.-Gew. 185 (osmometr. in Chlf.)
UV-Spektrum (in Chlf.): λ_{max} mμ (log ε) 280 (4.30)
Die Verbindung lagerte sich in Dioxan bei 16stdg. Erhitzen auf 90° nicht in 87 um.

(p-Methoxy-benzoyl)-acetonitril (87):
Je 90 mg (0.44 mMol) 2-(p-Methoxy-benzoyl)-vinylazid (86) wurden

a) in wenig Dioxan gelöst und 14 Stdn. auf 80° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser versetzt und die ausgeschiedenen 70 mg (91%) Nadeln vom Schmp. 115-120° nochmals aus Wasser umkristallisiert: Schmp. 125-127°
b) in Chloroform 6 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt,
c) in Äther, worin es nicht völlig löslich war, 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Auch in diesen Fällen wurde 87 in mehr als 70-proz. Ausb. erhalten.
d) 41 mg (0.20 mMol) 86 wurden mit 1 ccm chloroform. HN_3-Lösung (2.5 mMol) 2 Tage stehengelassen. Nach dem Abdunsten des Chloroforms und Umkristallisieren aus Wasser wurde 87 isoliert.
Die Produkte der Versuche waren IR-identisch mit einem aus p-Methoxy-phenacylchlorid und KCN dargestellten Präparat[37] von 87.

Vergebliche Versuche mit Alkyl-acetylen-ketonen:
Setzte man 91 und 92 unter gleichen Bedingungen wie bei den Aroyl-acetylenen 83 ein, so erfolgte keine Reaktion. Auch nach 2 Stdn. auf dem Dampfbad in der Druckbirne wurden nur Öle erhalten, die im IR-Spektrum noch die C≡C- und CO-Banden des Ausgangsmaterials zeigten.

1.2.3-Triazolaldehyd:
Bei gleicher Arbeitsweise wie oben wurde die Reaktion zu heftig, und es trat Verharzung ein. Zu 25 ccm chloroform. HN_3 (45 mMol) wurden unter Eiswasserkühlung langsam 1.40 ccm (25.0 mMol) Propinal, gelöst in 25 ccm Chloroform, zugetropft. Nach ca. 30 Min. schied sich das Produkt aus. Kühlte man 1 Stde. in Eis/Kochsalz, so wurden 1.07 g (50%) vom Schmp. 138-141° erhalten.
IR-Spektrum: NH-Assoziation, νCO 1665/cm (KBr)

II. 3-Arylimine des 3H-1.2-Dithiols

Zur Darstellung von Dithiobenzoesäure wurde nach [53] gearbeitet. Dabei wurde festgestellt, daß bei Arbeiten unter Stickstoff die Ausbeuten stiegen. Die Angabe, während des CS_2-Zulaufs mit Eis-Kochsalz zu kühlen und über Nacht stehen zu lassen, erwies sich als äußerst unzweckmäßig. (Nach dem Auftauen kann es nämlich zu starker Wärmeentwicklung kommen, so daß der Äther verdampft und das Produkt verharzt.) Langsamer CS_2-Zulauf und Kühlung mit Leitungswasser erwies sich als zweckmäßig. Zu empfehlen ist rasche Aufarbeitung und Weiterverarbeitung zum Thiobenzoylchlorid.

Vergeblicher Versuch zur Darstellung von Phenyl-thiobenzoyl-acetylen (95):
In 1.63 g (16.0 mMol) Phenylacetylen in 5 ccm Äther wurden 0.37 g Natrium (16.0 mTom) gepreßt und nach vollständiger Umsetzung langsam 2.50 g frisch dest. Thiobenzoylchlorid in 5 ccm Äther zugetropft, wobei anfänglich jeder Tropfen schnell, später viel langsamer entfärbt wurde. Über Nacht wurde unter N_2 weitergerührt, dann mit Äther verdünnt und filtriert. Da die Lösung noch nicht umgesetztes Phenylacetylid enthielt, wurde mit festem Ammonchlorid verrührt und nach erneuter Filtration mit etwa dem doppelten Volumen Cyclohexan/Petroläther ein ockerfarbenes Produkt ausgefällt, das nach Umkristallisieren aus Cyclohexan/Petroläther einen Zers.P. von ca. 170° zeigte.

IR-Spektrum (KBr): Kein ν c≡c

N-(4-Methoxy-phenyl)-amid der Phenylthiopropiolsäure (97):
In 4.08 g Phenylacetylen (40.0 mMol), gelöst in 40 ccm absol. Äther, wurden 0.95 g Natrium (41 mTom) eingepreßt, 30 Min. unter N_2 gerührt und dann noch 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Zugabe von 6.60 g p-Methoxyphenylsenföl (40.0 mMol) wurde über Nacht weitergerührt. Es entstand ein voluminöser Niederschlag, der nachdem Trocknen in Wasser eingetragen und vorsichtig angesäuert wurde. Man erhielt 5.3 g (50%) eines ockerfarbenen Produkts vom Schmp. 97-101°; zur Analyse 2mal aus Chloroform (nicht kochen!) /Petroläther umgefällt, Schmp. 109-111°.

(UT 96) 4.143 mg Substanz, 0.204 ccm N_2 bei 25°/726 Torr
(UT 97) 5.288 mg Substanz, 1.95 ccm $^n/_{100}$ Ba $(ClO_4)_2$

$C_{16}H_{13}NOS$ (267.3) Ber. N 5.24 S 11.99
Gef. N 5.38 S 11.82

IR-Spektrum (KBr): vNH 3250/cm, v c≡c 2220/cm
UV-Spektrum (Chloroform): λ_{max} mμ (log ε) 321 (4.25), Schulter bei 360 mu

Vergeblicher Versuch zur Darstellung von 4-Methoxy-phenyl-thiopropiolsäureanilid (98):
Wie bei 97 beschrieben, wurden 36.0 mMol p-Methoxy-phenylacetylennatrium mit 4.80 g Phenylsenföl (35.6 mMol) umgesetzt und aufgearbeitet. Es wurden 4.6 g (48%) erhalten, die aber nicht aus Chloroform/Petroläther umgefällt werden konnten und auch in anderen unpolaren Lösungsmitteln schlecht löslich waren. Beim Umkristallisieren aus Äthanol wurde ein braunviolettes Pulver erhalten, das einen Zers.P. von ca. 120° zeigte.

(UT 98) 2.888 mg Substanz, 7.482 mg CO_2, 1.260 mg H_2O
(UT 99) 3.389 mg Substanz, 0.143 ccm N_2 bei 24°/726 Torr
(UT 100) 4.456 mg Substanz, 1.70 ccm $^n/_{100}$ Ba $(ClO_4)_2$

$C_{32}H_{26}N_2O_2S_2$ (534.4) Ber. C 71.89 H 4.90 N 5.24 S 11.99
Gef. C 70.70 H 4.88 N 4.63 S 12.23

IR-Spektrum (KBr): kein vNH, v C≡C 2190/cm, aber weniger intensiv als bei 97.

Vergeblicher Versuch zur Darstellung von Phenyl-thiopropiolsäure-t-butylamid:
Es wurde ein 100 mMol-Ansatz wie oben gefahren. Offensichtlich setzte sich aber Natriumphenylacetylid in absol. Äther mit t-Butylsenföl bei Raumtemperatur nicht um, da bei der (wie früher durchgeführten) Aufarbeitung Entzündung des abgesaugten Niederschlags (Natriumphenylacetylid) eintrat.

3- (p) Methoxyphenyl -imino-5-phenyl-3H-1.2-dithiol (100):
0.60 g (2.25 mMol) 97 wurden mit 10 ccm chlorform. HN_3 (ca. 16 mMol) einige Tage in der Druckbirne stehen gelassen. Nach Eindunsten der Lösung erhielt man verklebte blättrige Kristalle, die aus Acetonitril umkristallisiert wurden, 0.25 g (37%) vom Schmp. 120-124°. Zur Analyse noch 2mal aus Äthanol: grüngelbe Nadeln vom Schmp. 130-132°, (Lit.[54]-Schmp. 144°).

(UT 101) 3.366 mg Substanz, 7.90 mg CO_2, 1.34 mg H_2O
(UT 102) 4.619 mg Substanz, 0.199 ccm N_2 bei 27°/746 Torr
(UT 103) 5.512 mg Substanz, 3.66 $^n/_{100}$ Ba $(ClO_4)_2$

$C_{16}H_{13}NOS_2$ (299.4)	Ber.	C 64.18	H 4.38	N 4.68	S 21.42
	Gef.	C 64.05	H 4.45	N 4.81	S 21.29

Mol.-Gew. 308 (osmometr. in Chloroform)
UV-Spektrum (Chloroform): λ_{max} mμ (log ε) 374 (3.87), 275 (4.32)

3-Phenylimino-5-phenyl-3H-1.2-dithiol (99):
2.50 g (10.5 mMol) 96 wurden mit 25 ccm chloroform. HN_3 (ca. 40 mMol) über Nacht in der Druckbirne stehen gelassen. Die nach dem Abdunsten des Lösungsmittels verklebte, kristalline Masse wurde aus Acetonitril umkristallisiert, wobei man 1.20 g (44%) gelber blättriger Kristalle vom Schmp. 114-119° erhielt. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Äthanol lag der Schmp. bei 123-125°, (Lit.[54]-Schmp. 132°). Das authent. Material zeigte Schmp. 122-126°; Misch-Schmp. 122-126°. Nach dem IR-Spektrum war das Präparat identisch mit einem nach [54] dargestellten.
UV-Spektrum (Chloroform): λ_{max} mμ (log ε) 364 (3.86), 275 (4.29)

Vergeblicher Versuch, Acetylendicarbonsäuredimethylester an 99 zu addieren:

538 mg (2.00 mMol) 99 wurden in 15 ccm Chloroform mit 284 mg (2.00 mMol) Acetylendicarbonester 1 Stde. gekocht. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Acetonitril wurden 400 mg (74%) des Ausgangsmaterials zurückerhalten (Misch-Schmp., Vergleich der IR-Spektren).

III. Umsetzung von Ketiminoacetylen mit Stickstoffwasserstoffsäure

Anil des Phenyl-4-nitrobenzoyl-acetylens (102):

11.0 ccm Phenylacetylen (100 mMol) wurden in 200 ccm absol. THF gelöst und 2.30 g Natrium (100 m Tom) eingepreßt, wobei hier wie bei den folgenden Operationen unter N_2 gearbeitet wurde. Nach 1 Stde. Rühren wurde noch 1 Stde. auf ca.40° erwärmt. 0.50 g Natrium wurden nicht umgesetzt, die Suspension enthielt also 79 mMol Phenylacetylid.

Hierzu wurde die Lösung von 20.6 g (79 mMol) p-Nitrobenzoesäure-phenyl-imidchlorid[55] in 200 ccm THF zugetropft, wobei keine Erwärmung zu beobachten war. Die dunkle Reaktionslösung wurde 7 Stdn. unter Rückfluß gekocht, filtriert, i.Vak. eingeengt, mit Cyclohexan und Petroläther versetzt und im Eisschrank stehengelassen. Es schieden sich 8.5 g (33%) eines ockerfarbenen Produkts vom Schmp. 118-121° aus. Zur Analyse wurde 1mal aus Petroläther (70-90°) und 2mal aus Cyclohexan umkristallisiert, Schmp. 123-124°.

(UT 104) 4.095 mg Substanz, 11.59 mg CO_2, 1.58 mg H_2O
(UT 105) 3.379 mg Substanz, 0.259 ccm N_2 bei 24°/724 Torr

$C_{21}H_{14}N_2O_2$ (326.3) Ber. C 77.30 H 4.33 N 8.58
Gef. C 77.24 H 4.32 N 8.39

IR-Spektrum (KBr): ν C≡C 2230/cm
UV-Spektrum (Chloroform): λ_{max} mμ (log ε) 378 (3.72), 293 (4.40), 247 (4.21)

Bei einem analogen Versuch mit Benzoesäure-phenyl-imidchlorid in Äther konnte kein definiertes Produkt erhalten werden.

Umsetzung von 102 mit Stickstoffwasserstoffsäure:

a) 1.63 g 102 (5.00 mMol) wurden in der Druckbirne mit 5 ccm Chloroform. HN_3 (ca. 10 mMol) übergossen und 4 Tage stehengelassen. (Gelegentlich scheidet sich hierbei in sehr geringer Menge ein Nebenprodukt aus, das im IR-Spektrum eine Azidbande bei 2070/cm zeigt.) Ließ man die Reaktionslösung offen stehen, so erhielt man einen dunkelbraunen, von Kristallen durchsetzten Teer, aus dem man nach Verreiben mit wenig Benzol/Cyclohexan/Äthanol 0.69 g (36%) gelber Kristalle vom Schmp. 172-178° (Zers.) isolieren konnte. Aus der Mutterlauge konnten noch 0.40 g weniger reiner Substanz gewonnen werden. Zur Analyse noch 2mal Isopropanol/Benzol: glänzende gelbe Blättchen vom Schmp. 190-193° (Zers.)

(UT 106) 4.142 mg Substanz, 9.95 mg CO_2, 1.63 mg H_2O
(UT 107) 2.903 mg Substanz, 0.586 ccm N_2 bei 25°/716 Torr

$C_{21}H_{14}N_2O_2 \cdot HN_3 \cdot NH$ (384.4)	Ber.	C 65.61	H 4.20	N 21.87
	Gef.	C 65.56	H 4.40	N 21.73

Mol.-Gew. 390 (osmometr. in Chloroform)
IR-Spektrum (KBr): νNH 3300/cm, keine Azidbande!
UV-Spektrum (Chloroform): λ_{max} mμ (log ε) 372 (3.87), 300 (4.32), 238 (4.26)

b) Umsetzung von 102 mit Stickstoffwasserstoffsäure im Molverhältnis 1:1:

3.20 g 102 (98.0 mMol) wurden mit 6.00 ccm Chloroform. HN_3 (98 mMol) 1 Tag stehen gelassen. Bei Abkühlen der Lösung kristallisierten innerhalb eines Tages insgesamt 1.21 g (35%) eines identischen Produkts aus (Schmp. 182-187°, Misch-Schmp., IR-Vergleich).

Hydrolyse des Azidierungsproduktes (Verbindung $C_{15}H_{11}N_5O_2$):

430 mg (1.12 mMol) 104 wurden mit 20 ccm konz. Salzsäure und 20 ccm Äthanol übergossen (unvollständige Lösung) und 4 Stdn. auf dem Dampfbad erhitzt, wobei bald eine klare Lösung entstand. Beim Abkühlen über Nacht kristallisierten daraus 270 mg (79%) derber Kristalle vom Schmp. 150-153°. Beim Versetzen des Filtrats mit Wasser wurden noch 50 mg erhalten; bei Zugabe von Ammoniak trat keine weitere Fällung ein. Zur Analyse 2mal aus Äthanol/Wasser Schmp. 157-160°.

(UT 108) 4.126 mg Substanz, 8.77 mg CO_2, 1.37 mg H_2O
(UT 109) 4.177 mg Substanz, 0.827 ccm N_2 bei 24°/753 Torr

$C_{15}H_{11}N_5O_3$ (309.3) Ber. C 58.24 H 3.59 N 22.65
Gef. C 58.01 H 3.71 N 22.53

IR-Spektrum (KBr): νCO 1730/cm
UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} mμ (log ε) 259 (4.21), Schulter bei 340, 305 und 240 mu

Katalytische Hydrierung des Hydrolyseprodukts:
240 mg (0.78 mMol) wurden in 25 ccm dest. Acetanhydrid gelöst und mit 100 mg PtO_2 45 Min. in der Hydrierbirne geschüttelt. (H_2-Aufnahme: 53 ccm bei 19°, 720 Torr). Die filtrierte Lösung wurde 15 Min. auf dem Dampfbad erwärmt und nach Abziehen des Lösungsmittels der zurückbleibende Sirup mit wenig Eisessig, Äthanol und Wasser versetzt. Es schieden sich nach einigen Tagen kugelige Aggregate farbloser Kristalle aus, die durch etwas Teer verklebt waren. Die ausgelesenen Kristalle wurden 1mal aus Äthanol/Wasser umkristallisiert, farblose Nädelchen vom Schmp. 170-173°.

(UT 110) 4.718 mg Substanz, 9.68 mg CO_2, 1.89 mg H_2O
(UT 111) 4.442 mg Substanz, 0.865 ccm N_2 bei 32°/756 Torr

$C_{17}H_{17}N_5O_2$ (323.3) Ber. C 63.15 H 5.30 N 21.66
Gef. C 63.23 H 5.06 N 21.65

IR-Spektrum (KBr): νOH, NH 3300/cm (breit), νCO 1660/cm

D. Triazole

I. Umsetzung von 1.2.3-Triazolaldehyd mit Phenyllithium

1.94 g (20.0 mMol) Triazolaldehyd wurden in 50 ccm absol. THF gelöst und unter Stickstoff ziemlich rasch eine äther. Lösung von Phenyllithium (41 mMol) zulaufen gelassen, wobei mit Wasser gekühlt wurde. (Ein evtl. auftretender Niederschlag wurde durch Zusatz von mehr THF in Lösung gebracht.) Beim Abziehen des Lösungsmittels unter Feuchtigkeitsausschluß hinterblieb ein nahezu farbloses Pulver, das sich in konz. Schwefelsäure mit intensiv oranger Farbe löst. Ein Teil des Produkts wurde aus Isopropanol/

Wasser umkristallisiert, wobei zunächst Diphenyl erhalten wurde; erst nach einiger Zeit kristallisierte das Produkt 107 vom Schmp. 179-184° aus; noch 2mal aus Äthanol/Wasser, Schmp. 196-199°.

(UT 112) 4.333 mg Substanz, 11.30 mg CO_2, 2.27 mg H_2O
(UT 113) 2.247 mg Substanz, 0.333 ccm N_2 bei 26°/733 Torr

$C_{15}H_{15}N_3O$ (253.3)	Ber.	C 71.14	H 5.97	N 16.59
	Gef.	C 71.17	H 5.86	N 16.30

IR-Spektrum (KBr): νNH, OH 3300, 3200/cm
UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} mμ (log ε) 263 (2.81), 258 (2.91)
252 (2.91)
(konz. Schwefelsäure): 472 (4.26), 364 (3.98), 303 (3.77),
283 (4.03), 253 (3.91)

Ein Teil des Rohprodukts wurde in Wasser gelöst und die Lösung mit Ammonchlorid versetzt; eine Ausfällung der amphoteren Substanz konnte nie beobachtet werden. Bei pH 5-7 wurde mit Methylenchlorid, Äther und Petroläther extrahiert. Aus dem, nach Abziehen der Lösungsmittel, erhaltenen Öl schieden sich erst nach einigen Tagen Kristalle aus. Nach Verreiben mit Methylenchlorid/Petroläther konnte 106 erhalten werden. Zur Analyse 2mal aus Benzol, Schmp. 87-88°

(UT 114) 1.040 mg Substanz, 2.36 mg CO_2, 0.51 mg H_2O
(UT 115) 1.096 mg Substanz, 0.241 ccm N_2 bei 26°/733 Torr

$C_9H_9N_3O$ (175.2)	Ber.	C 61.70	H 5.17	N 23.99
	Gef.	C 61.93	H 5.49	N 24.19

IR-Spektrum (KBr): νNH 3200/cm, νCO 1640/cm
UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} mμ (log ε) 256 (4.01)

106 wurde auch erhalten, wenn man das vorher mit Äther/Petroläther gewaschene Rohprodukt mit wenig konzentrierter Ammonchloridlösung versetzte. (Es ist nicht ganz so gut wasserlöslich wie 107.) Führte man die Umsetzung mit Phenylmagnesiumbromid durch, so entstand sogleich ein schwerlöslicher Niederschlag (wahrscheinlich des Mg-Triazolats), der sich der weiteren Umsetzung entzog und auch mit größeren Mengen THF nicht in Lösung zu bringen war.

II. Versuche mit 1.2.4-Triazolen

3.5 Bis- (p-nitrophenyl)-1.2.4-triazol wurde dargestellt nach [41].

UV-Spektrum (Äthanol): λ_{max} mμ (log ε) 314 (4.39), 262 (3.95) und in (Äthanol+2nNaOH): 320 (4.37)

Diphenylacetyl-benzoyl-hydrazid:

11.3 g (50.0 mMol) Diphenylacet-hydrazid wurden in 100 ccm 4n-Natronlauge gelöst und unter kräftigem Rühren 7.05 g (50.0 mMol) Benzoylchlorid innerhalb von 75 Min. zugetropft. Der Niederschlag wurde aus Äthanol/Wasser umkristallisiert (wobei ein Nebenprodukt ungelöst blieb), Schmp. 198-202 (50%). Zur Analyse nochmals Äthanol/Wasser, Schmp. 203-205°.

(UT 116) 3.078 mg Substanz, 8.645 mg CO_2, 1.570 mg H_2O
(UT 117) 3.555 mg Substanz, 0.274 ccm N_2 bei 23°/723 Torr

$C_{21}H_{18}N_2O_2$ (330.4)	Ber.	C 76.34	H 5.49	N 8.48
	Gef.	C 76.64	H 5.71	N 8.45

Umsetzung mit Chlorzinkammoniak nach [41]:
6.60 g (20.0 mMol) wurden mit 40 g $ZnCl_2 \cdot 3NH_4Cl$ 3 Stdn. auf 250-300° erhitzt. Bei der vorgeschriebenen Aufarbeitung konnte nur in sehr geringer Ausbeute ein Produkt isoliert werden, bei dem es sich jedoch nicht um ein Triazol handelte (IR-Spektrum).

3-Phenyl-5-benzhydryl-1.2.4-triazol (110):

8.20 g (25.0 mMol) Benzhydrazid-tosylat wurden mit 4.80 g (25.0 mMol) Diphenylacetonitril verrieben und dann im Ölbad auf 190° erhitzt, bis die Schmelze anfing zu reagieren, und dann noch 3 Stdn. bei 160° gehalten. Nach dem Abkühlen wurde die glasige Masse pulverisiert, in 4n-Natronlauge gelöst, Nebenprodukte durch vorsichtigen Zusatz von Wasser abgeschieden und dann bei guter Kühlung das Produkt mit Salzsäure ausgefällt. Nach 2maligem Umkristallisieren aus Äthanol/Wasser wurden 1.15 g (15%) vom Schmp. 160-167° erhalten. (Das Produkt kristallisiert gut, der Schmp. wird aber nicht bes. scharf.) Zur Analyse noch 3mal Äthanol/Wasser, Schmp. 170-173°.

(UT 118) 3.078 mg Substanz, 9.161 mg CO_2, 1.540 mg H_2O
(UT 119) 3.498 mg Substanz, 0.424 ccm N_2 bei 25°/725 Torr

$C_{21}H_{17}N_3$ (311.4) Ber. C 81.00 H 5.50 N 13.49
Gef. C 81.22 H 5.60 N 13.25

Mol.-Gew.: 311 (osmometr. in Aceton)
IR-Spektrum (KBr): NH-Assoziation, ähnlich den Imidazolen.

Bromierung von 110:

a) 311 mg (1.00 mMol) 110 wurden in Tetra suspendiert und unter Rückflußkochen und Belichtung 160 mg (1.00 mMol) Brom (in Tetra gelöst) innerhalb von 30 Min. zugetropft. Das Brom wurde zügig verbraucht. Beim Stehen über Nacht im Eisschrank schied sich ein nahezu farbloses Produkt aus (Zers.P. 70°), das nicht umkristallisiert werden konnte.

(UT 120) 12.26 mg Substanz, 2.46 ccm $^n/_{50}$ $AgNO_3$

$C_{21}H_{17}N_3 \cdot Br_2$ (471.2) Ber. Br 33.92 Gef. Br 32.06

Das Produkt zeigtemit Lauge und konz. H_2SO_4 für kurze Zeit eine orange Farbe. Mit wäßrigem Ammoniak konnte Ausgangsmaterial zurückerhalten werden (IR-Spektren).

b) Bei 3 Stdn. Erhitzen der Komponenten im Bombenrohr bei 130° ohne Lösungsmittel wurde nur verunreinigtes Ausgangsmaterial erhalten (IR-Spektren).

c) Nach 7 Stdn. Erhitzen in Tetra im Bombenrohr bei 130° fielen neben Ausgangsmaterial hochschmelzende Produkte aus, die nicht umkristallisiert werden konnten. Nach Behandlung mit wäßrigem Ammoniak löste sich dieses Rohprodukt in konz. H_2SO_4 mit oranger Farbe.
Aus dem Tetra-Filtrat konnten geringe Mengen einer Verbindung isoliert werden, die nach Umkristallisieren aus Cyclohexan den Schmp. 223-226° zeigte.

(UT 121) 4.078 mg Substanz, 6.10 mg CO_2, 0.85 mg H_2O
(UT 122) 4.392 mg Substanz, 0.275 ccm N_2 bei 32°/756 Torr

$C_{21}H_{14}Br_4N_3O_4$	(612.1)	Ber.	C 41.20	H 2.31	N 6.88
		Gef.	C 40.82	H 2.33	N 6.96

IR-Spektrum (KBr): νNH 3350/cm, keine NH-Assoziation, kein νCO

Das Produkt löst sich in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe.

d) Nach 4 Stdn. bei 140° im Bombenrohr ohne Lösungsmittel wurden neben geringen Mengen Ausgangsmaterial hochschmelzende undefinierbare Produkte erhalten.

Literaturverzeichnis

1) K.HAFNER und Mitarb., Angew.Chem. 75, 35, 1041 (1963)

2) G.KRESZE und H.GOETZ, Chem.Ber. 90, 2161 (1957)
G.KRESZE und Mitarb., Liebigs Ann.Chem. 648, 51 (1961)

3) H.BEHRINGER und M.MATNER, Tetrahedron Letters (London) 1966, 1663
M.MATNER, Dissertation München 1965

4) K.ZIEGLER, Liebigs Ann.Chem. 473, 1 (1929)

5) H.ZIMMERMANN und H.BAUMGÄRTEL, Chem.Ber. 99, 843 (1966)
U.MAYER, H.BAUMGÄRTEL und H.ZIMMERMANN, Angew.Chem. 78, 303 (1966)

6) W.ROHR und H.A.STAAB, Angew.Chem. 77, 1077 (1965)

7) M.A.PHILLIPS, J.chem.Soc. (London) 1928, 2393

8) F.E.KING und R.A.ACHESON, J.chem.Soc. (London) 1949, 1396

9) S.C.J.OLIVER, Recueil Trav.chim.Pays-Bas 41, 301 (1922)

10) H.SKOLNIK, J.G.MILLER und A.R.DAY, J.Amer.chem.Soc. 65, 1854 (1943)
A.BLOOM und A.R.DAY, J.org.Chemistry 4, 14 (1939)
C.H.ROEDER und A.R.DAY, ebenda 6, 25 (1941)

11) W.DAMM, Dissertation Gießen 1963

12) A.BISTRZYCKI und G.PRZEWORSKI, Ber.dtsch.chem.Ges. 45, 3483 (1912)

13) W.C.BIRD, J.chem.Soc. (London) 1963, 674

14) B.RADZISZEWSKI, Ber.dtsch.chem.Ges. 15, 1493 (1882)

15) F.R.JAPP und H.H.ROBINSON, J.chem.Soc. (London) 42, 326 (1882)

16) V.KULISCH, Mh.Chem. 17, 300 (1896)

17) D.DAVIDSON, M.WEISS und M.JELLING, J.org.Chemistry 2, 319 (1937)
M.WEISS, J.Amer.Chem.Soc. 74, 5193 (1952)

18) P.OXLEY und W.F.SHORT, J.chem.Soc. (London) 1947, 497
ebenda 1950, 859

19) F.L.PYMAN, J.chem.Soc. (London) 99, 668 (1911)

20) J.H.BOYER und D.STRAW, J.Amer.chem.Soc. 74, 4506 (1952)

21) R.A.TURNER, C.F.HUEBNER und C.R.SCHOLZ, J.Amer.chem.Soc. 71, 2801, 3472 (1949)

22) T.B.BRUICE und J.L.HERZ, J.Amer.chem.Soc. 86, 4109 (1964)

23) W.HUBBAL und F.L.PYMAN, J.chem.Soc. (London) 1928, 21

24) J.B.EKELEY und A.R.RONZIO, J.Amer.chem.Soc. 59, 1118 (1937)

25) H.ZIMMERMANN, Z.Elektrochem.,Ber.Bunsenges.physik.Chem. 65 821 (1961); Angew.Chem. 76, 1 (1964)

26) G.N.LEWIS und M.CALVIN, Chem.Rev. 25, 273 (1939)
G.N.LEWIS und J.BIGELEISEN, J.Amer.chem.Soc. 65, 21o2, 2107 (1943)
H.A.STAAB, Einführung in die theoretische organische Chemie, 329 ff., Verlag Chemie Weinheim (1964)

27) C.REICHARDT, Angew.Chem. 77, 30 (1965)

28) K.DIMROTH, Angew.Chem. 60, 70 (1948)

29) T.ZINCKE und W.FROHNEBERG, Ber.dtsch.chem.Ges. 42, 2728 (1909);
ebenda 43, 840 (1910)

30) H.BILTZ, Ber.dtsch.chem.Ges. 41, 1754, 1761 (1908)
H.BILTZ, Liebigs Ann.Chem. 368, 156, 243, 262 (1909)

31) R.HÜTTEL, Ber.dtsch.chem.Ges. 74, 1680 (1941)

32) J.C.SHEEHAN und C.A.ROBINSON, J.Amer.chem.Soc. 73, 1207 (1951)

33) K.HENKEL und F.WEYGAND, Ber.dtsch.chem.Ges. 76, 812 (1943)

34) R.A.RAPHAEL, Acetylenic Compounds in Organic Synthesis, 179, Butterworths Scientific Publications, London 1955

35) G.SPERONI in A.WEISSBERGER, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Band 17, 191, Interscience Publishers, New York-London 1962

36) C.WEYGAND und E.BAUER, Liebigs Ann.Chem. 459, 127 (1927)

37) A.SONN, Ber.dtsch.chem.Ges. 51, 825 (1918)

38) L.CLAISEN und R.STOCK, Ber.dtsch.chem.Ges. 24, 132 (1891)

39) D.E.WORRAL, J.Amer.chem.Soc. 39, 697 (1917)
ebenda 59, 933, 1486 (1937)

40) J.L.RIESOMER und G.SUMRELL, J.org.Chemistry 13, 807 (1948)

41) R.STOLLE und A.BAMBACH, J.prakt.Chem.(2), 74, 13 (1906)
R.STOLLE und H.HILLE, ebenda 69, 481 (1904)

42) K.T.POTTS, J.chem.Soc. (London) 1954, 3461
ebenda 1961, 518

43) M.HENIUS, Liebigs Ann.Chem. 228, 351 (1885)

44) G.GROSSMAN, Ber.dtsch.chem.Ges. 22, 2302 (1889)

45) R.ANSCHÜTZ und K.SCHWICKERATH, Liebigs Ann.Chem. 284, 12 (1895)

46) W.MARCKWALD, Ber.dtsch.chem.Ges. 25, 2354 (1892)

47) R.O.ROBLIN und J.W.CLAPP, J.Amer.chem.Soc. 72, 4890 (1950)

48) G.R.BARNES und F.L.PYMAN, J.chem.Soc. (London) 1927, 2712

49) T.POSNER, Ber.dtsch.chem.Ges. 34, 3985 (1901)

50) T.AJELLO, Gazz.chim.ital. 67, 728 (1937)

51) D.G.FARNUM und P.YATES, J.org.Chemistry 27, 2209 (1962)

52) R.ROBINSON und G.SCHWARZENBACH, J.chem.Soc. (London) 1930, 822

53) J.HOUBEN, Ber.dtsch.chem.Ges. 39, 3219 (1906)

54) Y.MOLLIER und N.LOZAC'H, Bull.Soc.chim.France 1961, 614

55) R.C.SHAH und J.C.SHAUBAL, J.chem.Soc. (London) 1932, 650

Lebenslauf

Am 11. Dezember 1939 wurde ich als erstes Kind des Kaufmanns Robert Türck und seiner Ehefrau Erika, geb. Kunz, in Wattenheim/Pfalz geboren.
Mein Vater ist im Krieg gefallen.

Von 1946 bis 1949 besuchte ich die Volksschule, danach das Naturwissenschaftliche Gymnasium in Pirmasens, wo ich 1958 das Abitur ablegte.

Im Sommersemester des gleichen Jahres immatrikulierte ich mich für das Fach Chemie an der Universität Heidelberg, wo ich im Februar 1961 die Diplomchemiker-Vorprüfung bestand.

Seit dem Sommersemester 1961 studierte ich an der Universität München. Hier legte ich im Dezember 1962 die Diplomchemiker-Hauptprüfung ab.

Anschließend führte ich unter Anleitung von Herrn Professor Dr. H.Behringer die vorliegende Doktorarbeit aus.